



## รายงานฉบับสมบูรณ์

โครงการ “การกำจัดโลหะหนักจากสารละลายโดยใช้พอลิอะไครลามิโด  
ซัลโฟนิก แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ”  
(RDG5550058)

ผศ.ดร.ช.วยากรณ์ เพ็ชฌุไพศิษฏ์ และคณะ

## รายงานฉบับสมบูรณ์

โครงการ “การกำจัดโลหะหนักจากสารละลายโดยใช้พอลิอะไครลาไมด์  
ซัลโฟนิค แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ”

คณะผู้วิจัย

สังกัด

- |                                       |                                  |
|---------------------------------------|----------------------------------|
| 1. ผศ.ดร.ช.วยากรณ์ เพ็ชฌุไพศิษฏ์      | คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร |
| 2. ผศ.ดร.วิภารัตน์ เชื้อชวด ชัยสิทธิ์ | คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร |
| 3. นางสาวศิริวรรณ ยืนยง               | คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร |

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.)

และกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย วช.-สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## บทสรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหาร

**ชื่อโครงการ**            การกำจัดโลหะหนักจากสารละลายโดยใช้พอลิอะคริลามิโด ซัลโฟนิค แอซิด-กรีฟ-ยางธรรมชาติ  
Removal of heavy metal from aqueous solution using poly acrylamidosulfonic acid-graft-natural rubber

### ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานสังกัด และที่อยู่

**ชื่อ-สกุล**            ผศ.ดร.ช.วยากรณ์ เพ็ชฌุ ไพศิษฏ์  
**หน่วยงาน**            ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร  
**ที่อยู่**                ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร  
                                 ตำบลท่าโพธิ์ อำเภอเมือง จังหวัดพิษณุโลก 65000  
**โทรศัพท์/โทรสาร**    (055) 963401            **E-mail:** chorwayakronp@gmail.com

**ผู้ร่วมวิจัย**                : ผศ.ดร.วิภารณ์ เชื้อชวด ชัยสิทธิ์    คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร  
**นักศึกษาผู้ร่วมโครงการ** : นางสาวศิริวรรณ ยืนยง                คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

**ระยะเวลาดำเนินการ**        12 เดือน                **ตั้งแต่วันที่** 1 สิงหาคม 2555 **ถึงวันที่** 31 กรกฎาคม 2556

### ปัญหาที่ทำวิจัยและความสำคัญ

การปล่อยน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม เป็นปัญหาสำคัญที่ก่อให้เกิดมลพิษทางน้ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งหากน้ำเสียนั้นมีการปนเปื้อนของโลหะหนัก ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาเทคนิคต่างๆ เพื่อใช้ในการกำจัดหรือลดปริมาณโลหะหนักที่ปนเปื้อนในน้ำให้เหลือน้อยที่สุด โดยเทคนิคที่นิยมในปัจจุบันคือเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออน (sorption or ion exchange) ซึ่งเรซินที่นิยมใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนโดยทั่วไปจะเป็นของแข็ง เช่น Phenylaminomethyl trimethoxysilane, orange peel xanthate เซลลูโลส หรือพอลิเมอร์บวมน้ำ เช่น Hydrogel เป็นต้น โดยมีไอออนอิสระที่สามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนของโลหะในน้ำได้ติดอยู่บนโครงสร้างของเรซินนั้นๆ อย่างไรก็ตามเรซินต่างๆ ที่ใช้ในปัจจุบันมักมีลักษณะเป็นชิ้นเล็กๆ หรือเป็นผง ทำให้ในการประยุกต์ใช้งานจริงมีข้อจำกัด ทั้งเรื่องการจัดหา ภาชนะในการบรรจุเรซินเหล่านั้น การอัดตัวแน่นของเรซินขณะใช้งาน ขั้นตอนการไหลของน้ำเสียจำนวนมากผ่านภาชนะที่กำหนด รวมถึงขั้นตอนการฟื้นฟูสภาพของเรซินหลังใช้งาน

งานวิจัยชิ้นนี้สนใจกราฟิฟสารที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของโลหะในน้ำได้บนโครงสร้างของยางธรรมชาติผ่านปฏิกิริยาเรดิคัลพอลิเมอไรเซชันของอะคริลามิโด ซัลโฟนิคแอซิดมอนอเมอร์ ซึ่งยางธรรมชาติมีข้อดีคือมีตำแหน่งที่ว่างไว้มากบนโครงสร้าง ทำให้สามารถกราฟิฟหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการลงไปได้ง่ายและมีปริมาณสูง และเมื่อนำไปใช้งานหมู่ฟังก์ชันที่ติดลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติจะช่วยให้ยางธรรมชาติบวมตัวในน้ำได้ ทำให้สารละลายที่ทดสอบสามารถแพร่ผ่านเข้าไปเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับหมู่ฟังก์ชันส่วนที่กราฟิฟอยู่ในโมเลกุลของชั้นยางได้โดยง่าย ทั้งยางธรรมชาติยังมีสมบัติการติดกันเองสูง (Tack) ทำให้สามารถเตรียมเป็นชิ้นงานขนาดตามต้องการได้ง่าย สามารถเตรียมเป็นแผ่นชิ้นงานขนาดใหญ่ และใส่ลงไปนบ่อบำบัดส่วนที่กำหนดได้โดยตรง และเมื่อหมดประสิทธิภาพก็สามารถนำขึ้นมาฟื้นฟูสภาพเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยง่าย

## วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. ศึกษาปฏิกิริยาการเตรียม และการวิเคราะห์พอลิอะไครลามิโด ซัลโฟนิค แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ
2. ศึกษาการประยุกต์ใช้พอลิอะไครลามิโด ซัลโฟนิค แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติที่เตรียมได้ ในการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักในสารละลาย (โลหะหนักที่ศึกษา  $Cd^{2+}$   $Cr^{3+}$  และ  $Cu^{2+}$ )

## ผลการดำเนินงาน

### 1. การเตรียม และการวิเคราะห์ พอลิอะไครลามิโด ซัลโฟนิค แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ

พอลิอะไครลามิโด ซัลโฟนิค แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ สามารถเตรียมได้ในสภาวะน้ำยาง โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบเรดิคัล ในสภาวะเบส ขึ้นันการเกิดปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์เช่น โดยเทคนิค IR และ NMR สเปกโทรสโกปี ซึ่งจากผลการศึกษา ทำให้ทราบสภาวะเงื่อนไขที่จำเป็นในการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ให้มีปริมาณกราฟของพอลิอะไครลามิโด ซัลโฟนิค แอซิด (PAMPs) บนสายโซ่พอลิไอโซพรีนต่างๆ กัน โดยศึกษาถึงผลของชนิดของตัวริเริ่มปฏิกิริยา ชนิดของสารปรับความเป็นกรดเป็นด่าง อุณหภูมิ เวลา และปริมาณมอนอเมอร์เริ่มต้น

งานวิจัยชิ้นนี้สามารถเตรียมยางตัดแปรที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ได้สูงถึง 63% รองลงไป คือ 54% 40% และต่ำกว่า 40% ตามลำดับ ซึ่งในการเตรียมยางกราฟโคพอลิเมอร์นี้มีขั้นตอนในการกำจัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ของ PAMPs ที่ไม่เกิดการกราฟลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติด้วยการล้างด้วยน้ำจำนวนหลายๆ ครั้ง (PAMPs เป็นพอลิเมอร์แบบไฮโดฟิลิก จึงใช้น้ำในการทำให้อัตราการดูดซับและจากผลการทดลองพบว่าแม้ว่าการจับก้อนยางด้วย non-solvent ของยางตัดแปรที่มีปริมาณกราฟต่างๆ กัน จะได้อย่างตัดแปรในครั้งแรกในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อนำยางตัดแปรดังกล่าวไปทำการล้างด้วยน้ำกลั่นจำนวนหลายๆ ครั้ง ก็พบว่ายางที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์สูงๆ (63% และ 54% grafting) จะเหลือเนื้อยางสุดท้ายน้อยมาก เช่นถ้าใช้น้ำล้างที่คำนวณให้มีปริมาณเนื้อยางแห้งประมาณ 10 กรัม หลังล้างด้วยน้ำ พบว่าจะเหลือเนื้อยางเพียงประมาณ 0.5-1 กรัม ในขณะที่ยางที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ประมาณ 40% จะเหลือเนื้อยางประมาณ 7 กรัม และปริมาณเนื้อยางตัดแปรที่ได้จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์บนยางธรรมชาติที่ลดลง งานวิจัยในส่วนต่อไปซึ่งเป็นการศึกษาการดูดซับโลหะหนักในสารละลายจึงใช้ยางตัดแปรที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ 40% และน้อยกว่า

### 2. การศึกษาการประยุกต์ใช้พอลิอะไครลามิโด ซัลโฟนิค แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติในการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักใน

#### สารละลาย

- โลหะหนักที่สนใจศึกษา คือ  $Cd^{2+}$   $Cu^{2+}$  และ  $Cr^{3+}$

- ตัวดูดซับที่สนใจศึกษา คือ

- เรซินทางการค้า สำหรับเครื่องกรองน้ำ ยี่ห้อ Mazuma นำเข้าจากประเทศเยอรมันนี

- ยางธรรมชาติ ซึ่งเตรียมจากการทำให้แห้งของน้ำยางข้นที่ใช้ในการเตรียมยางกราฟโคพอลิเมอร์ในงานวิจัยนี้

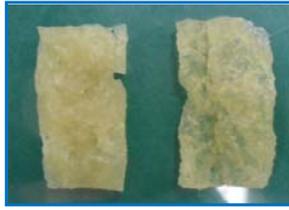
- ยางกราฟโคพอลิเมอร์ ซึ่งเตรียมใน 4 รูปแบบ คือ

1. ยางกราฟโคพอลิเมอร์ซึ่งได้จากการตัดด้วย non-solvent (g1) (อยู่ในรูปของ  $H^+$ )
2. ยางกราฟโคพอลิเมอร์ที่มีการเปลี่ยนหมู่ซัลโฟนิคเป็นซัลโฟเนต (g2) (อยู่ในรูปของ  $Na^+$ )
3. โฟมยางกราฟโคพอลิเมอร์ (g3) (อยู่ในรูปของ  $H^+$ ) และ
4. โฟมยางกราฟโคพอลิเมอร์ที่มีการเปลี่ยนหมู่ซัลโฟนิคเป็นซัลโฟเนต (g4) (อยู่ในรูปของ  $Na^+$ )

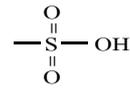
รูปถ่ายชิ้นงานสำหรับทดสอบการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของโลหะ ดังแสดง



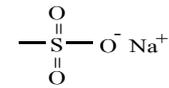
Resin



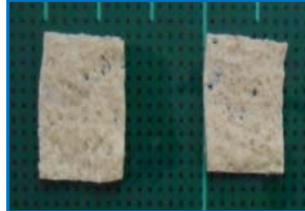
g1 AMPS-g-NR



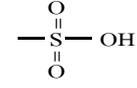
g2 AMPS-g-NR



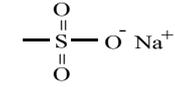
NR



g3 AMPS-g-NR  
foam



g4 AMPS-g-NR  
foam



ศึกษาผลของปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ (40% 25% และ 15% grafting) เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน ความเข้มข้นของโลหะหนักในสารละลายต่อปริมาณโลหะหนักที่ถูกดูดซับ (mg/g of adsorbent และ % of adsorption) และไอโซเทอมของการดูดซับ

จากผลการทดลองพบว่าปริมาณโลหะหนักที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้นตามปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น โดยยางธรรมชาติคัดแปรที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ 40% มีค่าปริมาณโลหะหนักที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เมื่อเทียบกับปริมาณกราฟ 25% และ 15% ทั้งนี้นอกจากการมีหมู่ที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้เพิ่มขึ้นแล้วนั้น ยังอาจเนื่องมาจากยางชอบน้ำมากขึ้นตามปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ไอออนของโลหะหนักสามารถเข้าไปในโครงสร้างของยางธรรมชาติได้เพิ่มขึ้น ปริมาณโลหะหนักที่ถูกดูดซับจึงเพิ่มขึ้น โดยประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักทั้ง 3 ชนิด ของยางคัดแปรทั้ง 4 รูปแบบพบว่า สามารถดูดซับ  $\text{Cd}^{2+}$  ได้ดีที่สุด รองลงไปที่  $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Cr}^{3+}$  ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่ายางคัดแปรในรูปแบบ  $\text{Na}^+$  (g2 และ g4) ให้ประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักกว่ารูปแบบ  $\text{H}^+$  (g1 และ g3)

ศึกษาผลของเวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนของตัวดูดซับทั้ง 6 ชนิด พบว่าเรซินทางการค้าใช้เวลาในการเข้าสู่สมดุลของการแลกเปลี่ยนไอออนเร็วที่สุด คือ 30 นาที ในขณะที่ยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติคัดแปรทั้ง 4 รูปแบบ ใช้เวลาในการเข้าสู่สมดุลของการแลกเปลี่ยนไอออน ประมาณ 1 – 2 ชั่วโมง เนื่องจากยางธรรมชาติคัดแปรยังคงมีส่วนไฮโดรฟิลิก และมีชิ้นงานขนาดใหญ่กว่าเมื่อเทียบกับเรซิน และที่สมดุลของการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนัก 100 ppm พบว่าในการแลกเปลี่ยนไอออนกับ  $\text{Cd}^{2+}$  เรซินทางการค้าสามารถดูดซับ  $\text{Cd}^{2+}$  ได้ดีที่สุด รองลงไปที่ g2, g4, g3, g1 และ NR โดยมีปริมาณ  $\text{Cd}^{2+}$  ที่ถูกดูดซับ คือ 90, 70, 50, 39, 28 และ 1.8% ตามลำดับ และการแลกเปลี่ยนไอออนกับ  $\text{Cu}^{2+}$  เรซินทางการค้า g2 และ g4 มีปริมาณ  $\text{Cu}^{2+}$  ที่ถูกดูดซับใกล้เคียงกัน ประมาณ 70% รองลงไปที่ g1, g3 และ NR คือ 35, 35 และ 8% ตามลำดับ ในขณะที่การแลกเปลี่ยนไอออนกับ  $\text{Cr}^{3+}$  เรซินทางการค้าสามารถดูดซับ  $\text{Cr}^{3+}$  ได้ดีที่สุด รองลงไปที่ g4, g2, g3, g1 และ NR โดยมีปริมาณ  $\text{Cr}^{3+}$  ที่ถูกดูดซับ คือ 59, 38, 25, 13, 6 และ 1.5% ตามลำดับ

ศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับจากผลการดูดซับโลหะหนักที่ปริมาณความเข้มข้นต่างๆ กัน พบว่าเรซินทั้ง 6 ชนิดมีข้อมูลการดูดซับสอดคล้องกับการดูดซับแบบ Freundlich isotherm มากกว่าแบบ Langmuir isotherm คือเกิดการดูดซับกับตัวดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer adsorption) ซึ่งมีการถ่ายเทพลังงานผ่านพื้นผิวแบบไม่เป็นเนื้อเดียวมากกว่าการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption) ซึ่งอธิบายโดย Langmuir isotherm

เมื่อพิจารณาค่า  $K_f$  หรือค่าคงที่ที่แสดงความสามารถในการดูดซับแบบหลายชั้น พบว่าตัวดูดซับสามารถดูดซับ  $\text{Cd}^{2+}$  ได้ดีที่สุด รองลงไปที่  $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Cr}^{3+}$  ตามลำดับ เมื่อพิจารณาการดูดซับ  $\text{Cd}^{2+}$  พบว่าเรซินทางการค้ามีค่า  $K_f$  สูงสุด รองลงไปที่ g2 และ g4 โดยมีค่า  $K_f$  ประมาณ 295, 125 และ 30 มิลลิกรัม ( $\times 10^{-3}$ )/กรัมของตัวดูดซับ และตัวดูดซับที่สามารถดูดซับ  $\text{Cu}^{2+}$  ได้ดีที่สุดคือ g2 รองลงไปที่ g4 และเรซินทางการค้า โดยมีค่า  $K_f$  ประมาณ 84, 64 และ 61 มิลลิกรัม ( $\times 10^{-3}$ )/กรัมของตัวดูดซับ ในขณะที่ค่า  $K_f$  ในการดูดซับ  $\text{Cr}^{3+}$  มีค่าต่ำมาก โดยเรซินทางการค้ามีค่า  $K_f$  สูงสุด รองลงไปที่ g4 และ g2 โดยมีค่า  $K_f$  ประมาณ 5.7, 0.86 และ 0.78 มิลลิกรัม ( $\times 10^{-3}$ )/กรัมของตัวดูดซับ

จากผลการทดลองจะเห็นว่าตัวดูดซับทั้งหมดดูดซับ  $\text{Cr}^{3+}$  ได้ต่ำมาก การศึกษาในปีต่อไปจึงเปลี่ยนการศึกษาการดูดซับจาก  $\text{Cr}^{3+}$  เป็น  $\text{Pb}^{2+}$  ซึ่ง  $\text{Pb}^{2+}$  มีน้ำหนักอะตอมสูง จึงน่าจะมีการดูดซับที่ดีเช่นเดียวกับ  $\text{Cd}^{2+}$  (โลหะหนักที่มีน้ำหนักอะตอมสูงสามารถเกิดการดูดซับกับตัวดูดซับได้ดีกว่าโลหะหนักที่มีน้ำหนักอะตอมต่ำ)

### สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยชิ้นนี้สามารถเตรียมพอลิอะไครลาไมด์ ซัลโฟนิค แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ ที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ที่หลากหลายได้ และศึกษาปัจจัยเบื้องต้นในการประยุกต์ใช้เป็นแผ่นจับโลหะหนักในสารละลาย คือ ผลของปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน และผลของความเข้มข้นของโลหะหนักในสารละลาย

ในการทดสอบการประยุกต์ใช้เป็นแผ่นจับโลหะหนักในสารละลาย พบว่ายางตัดแปรที่เตรียมได้สามารถเตรียมเป็นชิ้นให้มีขนาดตามต้องการได้ง่ายโดยนำมารีดผ่านเครื่องบดผสม 2 ลูกกลิ้ง ในการทดสอบการดูดซับโลหะหนักในสารละลาย พบว่าการจุ่มแช่ชิ้นทดสอบในสารละลาย หรือการนำขึ้นจากสารละลาย สามารถกระทำได้ง่ายกว่าเมื่อเทียบกับเรซินทางการค้า เนื่องจากชิ้นงานมีขนาดใหญ่เพียงชิ้นเดียว ในขณะที่เรซินทางการค้าเป็นเม็ดขนาดเล็กจำนวนมาก

พิจารณาประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนของโลหะหนักที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน ผ่านไอโซเทอมของการดูดซับ ( $K_d$ ) พบว่า ยางกราฟโคพอลิเมอร์ ( $\text{g2}$ ) มีประสิทธิภาพในการดูดซับ  $\text{Cd}^{2+}$  ดีกว่าเรซินทางการค้าประมาณ 2.4 เท่า มีประสิทธิภาพในการดูดซับ  $\text{Cu}^{2+}$  ดีกว่าเรซินทางการค้าประมาณ 1.4 เท่า และตัวดูดซับที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้ทั้งหมดไม่มีประสิทธิภาพในการดูดซับ  $\text{Cr}^{3+}$

### ข้อเสนอแนะที่คาดว่าจะวิจัยเพิ่มเติม และวิธีการต่อยอดสู่ภาคปฏิบัติจริง

งานวิจัยเรื่องนี้ได้ขอทุน 2 ปี โดยในปีที่ 2 จะเป็นการศึกษาต่อเนื่องถึงปัจจัยที่มีผลกระทบต่อ การดูดซับโลหะหนักในสารละลาย คือผลของความเป็นกรดเป็นด่าง (pH) ผลของอุณหภูมิ การนำกลับมาใช้ซ้ำ จากนั้นจึงเป็นการประยุกต์ใช้จริงกับน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งเริ่มจากนำน้ำเสียมาทดสอบที่ห้องปฏิบัติการเพื่อหาสภาวะเงื่อนไขก่อนนำขึ้นทดสอบไปทดสอบจริงที่บ่อบำบัดของโรงงานอุตสาหกรรมต่อไป

### ผลงานทางวิชาการที่คาดว่าจะเกิดขึ้น

รอผลการศึกษาในปีที่ 2

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาการดัดแปรยางธรรมชาติเป็นอะไครลามิโด ซัลโฟนิคแอซิดกราฟยางธรรมชาติ เพื่อการประยุกต์ใช้เป็นแผ่นจับโลหะหนักในสารละลาย ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของกราฟโคพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิค  $^1\text{H NMR}$  สเปกโทรสโกปี พบการปรากฏสัญญาณของกราฟโคพอลิเมอร์ที่ตำแหน่ง 1.58 ppm นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของชนิดของตัวริเริ่มปฏิกิริยา สารปรับความเป็นกรดเป็นด่าง อุณหภูมิ เวลา และ ปริมาณของ AMPs ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน จากผลการทดลองพบว่าปฏิกิริยา กราฟโคพอลิเมอร์สามารถเกิดได้ดีที่สุดมีค่าประมาณ 68% เมื่อใช้  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา  $\text{NaHCO}_3$  เป็นสารปรับความเป็นกรดเป็นด่าง และใช้ AMPs ความเข้มข้น 100% โดยโมลของยางธรรมชาติ ที่อุณหภูมิ  $40^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง อย่างไรก็ตามกราฟโคพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ยางธรรมชาติดัดแปรละลายน้ำ ได้เพิ่มขึ้น การตกตะกอนเนื้อยาง และการกำจัดพอลิอะไครลามิโด ซัลโฟนิคแอซิดไฮโปพอลิเมอร์ทำได้ยาก ขึ้น การศึกษาการดูดจับโลหะหนักจึงเลือกศึกษายางธรรมชาติดัดแปรที่มีปริมาณกราฟ 15% 25% และ 40% ตามลำดับ

ในการจับโลหะหนัก ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$ ) ในสารละลาย เรซินทางการค้า ยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติดัดแปร (g1 – g4) ถูกใช้ในการศึกษา ทำการศึกษาประสิทธิภาพในการจับโลหะหนักด้วยเทคนิค FAAS โดยศึกษาผลของปริมาณพอลิอะไครลามิโด ซัลโฟนิค แอซิดที่กราฟบนยางธรรมชาติ เวลาในการจับ และความเข้มข้นของโลหะหนักในสารละลาย จากผลการทดลองพบว่าความสามารถในการจับไอออนของโลหะหนักเพิ่มขึ้นตามปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น โดยเวลาที่เกิดการสมดุลของการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักกับเรซินทางการค้า และยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติดัดแปร คือ 30 นาที และ 1 – 2 ชั่วโมง ตามลำดับ ไอโซเทอมของการจับสอดคล้องกับไอโซเทอมของ Freundlich ซึ่งแสดงถึงการเกิดการจับแบบหลายชั้น จากผลการทดลอง และข้อมูลของ Freundlich ไอโซเทอม พบว่าลำดับของการจับ คือ  $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$  และเมื่อพิจารณาค่าคงที่ที่แสดงถึงความสามารถในการจับแบบหลายชั้น ( $K_p$ ) ในการจับ  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Cr}^{3+}$  ของเรซินทางการค้า พบว่ามีค่าเท่ากับ 295.3, 60.7 และ 5.7 มิลลิกรัม ( $\times 10^{-3}$ )/กรัมของตัวจับ ในขณะที่ยางธรรมชาติดัดแปรที่มีประสิทธิภาพในการจับสูงสุด (g2) มีค่า  $K_p$  เท่ากับ 124.9, 84.1 และ 0.78 มิลลิกรัม ( $\times 10^{-3}$ )/กรัมของตัวจับ ตามลำดับ

## ABSTRACT

This research focuses on the preparation of modified natural rubber, by placing the sulfonic acid functional group on the main chain, with the aim to remove heavy metals from aqueous solution. The chemical structure of the graft copolymer was characterized by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. It was found that the chemical structure of the grafted product was observed at 1.58 ppm. Furthermore, the effect of type of initiator, acidity-regulators, temperature, time and amount of acrylamido sulfonic acid monomer (AMPs) were studied. The maximum grafting content was about 68%, which was obtained under the optimum condition using  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  as initiator,  $\text{NaHCO}_3$  as acidity-regulators and 100% by mole of rubber of AMPS at  $40^\circ\text{C}$  after 4 h. Nonetheless, the increasing in graft copolymer resulted in high water solubility of modified natural rubber. Consequently, the precipitation of rubber and the removal of polyacrylamido sulfonic acid homopolymer were relatively difficult. For this reason, heavy metal uptakes of modified natural rubber with grafted contents of 15%, 25% and 40% were chosen respectively.

On the adsorption of heavy metals ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$ ) from aqueous solution, commercial resin, natural rubber (NR) and modified natural rubber (g1 – g4) were studied as adsorbents. The adsorption capacity of adsorbents was investigated by FAAS technique. To achieve the optimum adsorption conditions, the influence of the amount of polyacrylamido sulfonic acid (PAMPs) grafted onto natural rubber, time of adsorption and concentration of metal ion in aqueous solutions were studied. The results demonstrated that the ability of heavy metal adsorption increased with increasing in grafted amounts of copolymers. The adsorption equilibrium time of these heavy metals on commercial resin and natural rubber/modified natural rubber were 30 minutes and 1-2 hours, respectively. The isotherms of adsorption were fitted to the Freundlich isotherm model, demonstrating that the adsorption process might be multilayer adsorption. Based on the experimental data and Freundlich isotherm, the adsorption capacity was in the following sequence;  $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ . The maximum Freundlich adsorption capacities ( $K_f$ ) of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  were obtained from commercial resin at 295.3, 60.7 and 5.7  $\text{mg} (\times 10^{-3})/\text{g}$ . While, the highest efficiency modified natural rubber (g2) was observed at 124.9, 84.1 and 0.78  $\text{mg} (\times 10^{-3})/\text{g}$ , respectively.

## สารบัญ

	หน้า
บทสรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหาร	
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
สารบัญ	ค
สารบัญตาราง	จ
สารบัญรูป	ช
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	
1.1 ความสำคัญและที่มาของการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง</b>	
2.1 การแลกเปลี่ยนไอออน	3
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการแลกเปลี่ยนไอออน	5
2.3 ยางธรรมชาติคัดแปร	7
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับยางธรรมชาติคัดแปร	7
<b>บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย</b>	
3.1 สารเคมี	10
3.2 วัสดุอุปกรณ์	11
3.3 การเตรียมอะไครลามิโด ซัลโฟนิคแอซิดกร๊าฟลงบนยางธรรมชาติ	12
3.4 การเตรียมโพลียูรีเทนกร๊าฟโคพอลิเมอร์	12
3.5 การเตรียมสารละลายมาตรฐานโลหะหนัก	15
3.6 การจับโลหะหนักในสารละลายของยางธรรมชาติคัดแปร	16
3.7 การหาความจุจำเพาะของเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคตไอออน	17
3.8 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน	17
3.8.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิค IR Spectroscopy	17
3.8.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิค NMR Spectroscopy	18

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
<b>บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง</b>	
4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของอะไครลาไมโด ซัลโฟนิกแอซิดมอนอเมอร์	19
4.2 การเตรียมพอลิอะไครลาไมโด ซัลโฟนิกแอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ	20
4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพอลิอะไครลาไมโด ซัลโฟนิกแอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ	20
4.2.2 ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อการเตรียมพอลิอะไครลาไมโด ซัลโฟนิกแอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ	23
1) ผลของชนิดของสารริเริ่มปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยากราฟิโคพอลิเมอร์ไรเซชัน	23
2) ผลของชนิดของสารปรับความเป็นกรดเป็นด่างต่อการเกิดปฏิกิริยากราฟิโคพอลิเมอร์ไรเซชัน	25
3) ผลของอุณหภูมิ และเวลาต่อการเกิดปฏิกิริยากราฟิโคพอลิเมอร์ไรเซชัน	25
4) ผลของปริมาณของ AMPs ต่อการเกิดปฏิกิริยากราฟิโคพอลิเมอร์ไรเซชัน	27
4.3 การจับโลหะหนักในสารละลาย	28
4.3.1 เรซินสำหรับจับ โลหะหนักทางการค้า	28
4.3.2 ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนัก	29
1) ค่าความจุของเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคทไอออน	30
2) ผลของปริมาณพอลิอะไครลาไมโด ซัลโฟนิกแอซิดบนยางธรรมชาติ	31
3) ผลของเวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน	34
4) ผลของความเข้มข้นของไอออนโลหะหนักในสารละลาย	39
5) ไอโซเทอมของการดูดจับ	43
<b>บทที่ 5 บทสรุป</b>	
5.1 สรุปผลการทดลอง	48
<b>บรรณานุกรม</b>	50
<b>ภาคผนวก ก</b>	52
<b>ภาคผนวก ข</b>	55
<b>ตอบข้อคิดเห็นของผู้ทรงคุณวุฒิต่อร่างรายงานฉบับสมบูรณ์</b>	61

## สารบัญตาราง

ตาราง		หน้า
2.1	ผลของระบบการยางวัลคาไนซ์ต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของปรอทในสารละลาย	9
2.2	ค่าความเป็นกรดเป็นด่างต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของปรอทในสารละลายของยางวัลคาไนซ์ระบบ C30SEV	9
3.1	สภาวะที่ใช้ในการเตรียมพอลิอะไครลาไมด์ ซัลโฟนิค แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ	13
3.2	สภาวะที่ใช้ในการเตรียมพอลิอะไครลาไมด์ ซัลโฟนิคแอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ สำหรับจับไอออนของโลหะหนัก	15
4.1	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีโดยเทคนิค FT-IR Spectroscopy ของยางธรรมชาติ (NR) 2-อะไครลาไมด์-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิคแอซิดมอนอเมอร์ (AMPs) และพอลิอะไครลาไมด์ ซัลโฟนิคแอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ (PAMPs-g-NR)	22
4.2	Grafting content (%) และ Yield (%) ที่ได้รับจากการทำปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติ (HANR latex) กับ AMPs เมื่อใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาต่างชนิดกัน ที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	24
4.3	Grafting content (%) และ Yield (%) ที่ได้รับจากการทำปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติ (HANR latex) กับ AMPs เมื่อใช้สารปรับความเป็นกรดเป็นด่างต่างชนิดกัน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	25
4.4	Grafting content (%) และ Yield (%) ที่ได้รับจากการทำปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติ (HANR latex) กับ AMPs เมื่อใช้ Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> เป็นสารปรับความเป็นกรดเป็นด่าง ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ กันเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	26
4.5	Grafting content (%) และ Yield (%) ที่ได้รับจากการทำปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติ (HANR latex) กับ AMPs เมื่อใช้ AMPs ปริมาณต่างๆกัน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	27
4.6	ค่าความจุจำเพาะของยางกราฟโคพอลิเมอร์ที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ต่างๆ กัน และเรซินทางการค้า	31
4.7	ปริมาณโลหะแคดเมียม (Cd <sup>2+</sup> ) คอปเปอร์ (Cu <sup>2+</sup> ) และโครเมียม (Cr <sup>3+</sup> ) ในสารละลายที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับยางตัดแปรที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ต่างๆ	32
4.8	ปริมาณโลหะแคดเมียม (Cd <sup>2+</sup> ) คอปเปอร์ (Cu <sup>2+</sup> ) และโครเมียม (Cr <sup>3+</sup> ) ในสารละลายที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับยางตัดแปรที่เวลาต่างๆ กัน	36

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง		หน้า
4.9	ปริมาณ โลหะแคดเมียม ( $\text{Cd}^{2+}$ ) คอปเปอร์ ( $\text{Cu}^{2+}$ ) และ โครเมียม ( $\text{Cr}^{3+}$ ) ในสารละลาย ที่ความเข้มข้นต่างๆ กันที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับยางคัดแปร	40
4.10	ค่าคงที่ของ Langmuir และ Freundlich สำหรับการดูดซับของ $\text{Cd}^{2+}$ $\text{Cu}^{2+}$ และ $\text{Cr}^{3+}$ ในสารละลายโดยเรซินทางการค้า ยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติคัดแปร	46

## สารบัญญรูป

รูป		หน้า
2.1	ลักษณะการเชื่อมขวางของซัลเฟอร์ในยางธรรมชาติ เมื่อ (a) Conventional Vulcanization (CV) (b) Efficient Vulcanization (EV)	9
3.1	ขั้นตอนการเตรียมยางกราฟโคพอลิเมอร์ และการจับด้วยวงแหวนอะซิโตน	13
3.2	ขั้นตอนการเตรียมโพลียากราฟโคพอลิเมอร์	14
3.3	ขั้นตอนการเตรียมยางซัลโฟเนต	16
4.1	<sup>1</sup> H NMR สเปกตรัมของ (A) 2-อะโครลาไมโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิค แอซิดมอนอเมอร์ (AMPs) และ (B) 2-อะโครลาไมโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิค แอซิดโฮโมพอลิเมอร์	20
4.2	IR สเปกตรัมของ (A) 2-อะโครลาไมโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิคแอซิดมอนอเมอร์ (AMPs) (B) ยางธรรมชาติ (NR) และ (C) พอลิอะโครลาไมโด ซัลโฟนิคแอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ (PAMPs-g-NR)	21
4.3	<sup>1</sup> H NMR สเปกตรัมของ (A) 2-อะโครลาไมโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิคแอซิดมอนอเมอร์ (AMPs) (B) ยางธรรมชาติ (NR) และ (C) พอลิอะโครลาไมโด ซัลโฟนิคแอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ (PAMPs-g-NR)	23
4.4	การเกิดปฏิกิริยาแบบดึงโปรตอน (Abstraction reaction) และการเกิดกราฟในตำแหน่งที่ไฮโดรเจนหลุดออก (Labile hydrogen)	24
4.5	ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การเกิดกราฟโคพอลิเมอร์กับเวลาเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่างๆ กัน	27
4.6	FT-IR สเปกตรัมของ (A) 2-อะโครลาไมโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิคแอซิดมอนอเมอร์ (AMPs) และ (B) เรซินทางการค้า (Mazuma resin)	29
4.7	รูปถ่ายชิ้นงานสำหรับทดสอบการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของโลหะ	30
4.8	ร้อยละการดูดซับไอออนของโลหะหนักกับยางตัดแปรที่เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนต่างกัน เมื่อ (a) Cd <sup>2+</sup> (b) Cu <sup>2+</sup> และ (c) Cr <sup>3+</sup>	38
4.9	ร้อยละการดูดซับไอออนของ Cd <sup>2+</sup> กับยางตัดแปรที่เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนต่างกัน	39
4.10	ร้อยละการดูดซับไอออนของโลหะหนักกับยางตัดแปรที่ความเข้มข้นของไอออนโลหะหนักในสารละลายต่างๆ กัน เมื่อ (a) Cd <sup>2+</sup> (b) Cu <sup>2+</sup> และ (c) Cr <sup>3+</sup>	42
4.11	ค่าคงที่แสดงความสามารถในการดูดซับโลหะหนัก (K <sub>d</sub> ) โดยใช้ตัวดูดซับ (Adsorbents) ชนิดต่างๆ	47

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของการวิจัย

การปล่อยน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมเป็นปัญหาสำคัญที่ก่อให้เกิดมลพิษทางน้ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งหากน้ำเสียนั้นมีการปนเปื้อนของโลหะหนัก ซึ่งโลหะหนักเหล่านี้สามารถสะสมอยู่ในเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิตไม่ว่าจะเป็นพืชหรือสัตว์ ก่อให้เกิดปัญหาต่างๆ ตามมามากมาย ไม่ว่าจะเป็นการทำให้เซลล์ตาย เปลี่ยนแปลงโครงสร้างและการทำงานของเซลล์ หรือก่อให้เกิดอาการเจ็บป่วยต่างๆ ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาเทคนิคต่างๆ เพื่อใช้ในการกำจัดหรือลดปริมาณโลหะหนักที่ปนเปื้อนในน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมให้เหลือน้อยที่สุดก่อนปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม ซึ่งเทคนิคที่นิยมใช้ในปัจจุบันมี 4 เทคนิค ดังนี้

1. การตกตะกอน (Precipitation) เป็นการตกตะกอนโลหะหนักในสารละลายให้อยู่ในรูปของโลหะไฮดรอกไซด์ ซึ่งเป็นของแข็ง เกิดการตกตะกอนลงด้านล่างขณะที่เรียกว่า กากตะกอน (Sludge) สารที่นิยมเติมเพื่อให้เกิดตะกอนโดยทั่วไป คือ ปูนขาว (Lime) นิยมใช้ตกตะกอนแคลเซียม โครเมียม นิกเกิล เป็นต้น
2. การดูดซับ (Adsorption) เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับ (Adsorbent) กับโมเลกุลของของไหล หรือคอลลอยด์ มักใช้ในขั้นตอนสุดท้ายของการบำบัดน้ำเสีย สารที่นิยมใช้ในการดูดซับเช่น ถ่านกัมมันต์ หรือไคโตแซน เป็นต้น
3. การสกัด (Extraction) เป็นการใส่สารเคมีที่มีคุณสมบัติไม่ละลายน้ำ แต่สามารถละลายสารที่ต้องการแยกออกจากน้ำได้ดีในการแยกโลหะหนักออกจากสารละลาย เช่น สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือกรดกำมะถัน ( $H_2SO_4$ ) เป็นต้น
4. การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) เป็นการทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักกับไอออนบนของแข็ง

วิธีการตกตะกอน และการสกัด เป็นวิธีที่ใช้สารเคมีในปริมาณมาก ก่อให้เกิดความสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายสูง ส่วนวิธีการดูดซับมักใช้ในขั้นตอนสุดท้ายของการบำบัดน้ำเสีย ดังนั้นในปัจจุบันวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนจึงเป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมมาก เนื่องจากมีค่าใช้จ่ายที่น้อยกว่า สามารถใช้งานได้ในช่วงความเข้มข้นของโลหะหนักที่กว้าง ทั้งยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้ง

เทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) เป็นปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนของของแข็ง (เรซิน) กับไอออนในสารละลาย ซึ่งเรซินที่นิยมใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนโดยทั่วไปจะเป็นของแข็ง ไม่ละลายน้ำแต่ต้องมีช่องว่างภายในโครงสร้างของโมเลกุลเพียงพอที่จะให้ไอออนต่างๆ ผ่านเข้าออกได้อย่างอิสระ เช่น Phenylaminomethyl trimethoxysilane [1] orange peel xanthate [2] เซลลูโลส [3-4] หรือพอลิเมอร์บวมน้ำ เช่น Hydrogel [5-6] เป็นต้น โดยมีไอออนอิสระที่สามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนของโลหะในน้ำได้ติดอยู่บนโครงสร้างของเรซินนั้นๆ อย่างไรก็ตามเรซินต่างๆ ที่ใช้ในปัจจุบันมักมีลักษณะเป็นชั้นเล็กๆ หรือ

เป็นผล ทำให้ในการประยุกต์ใช้งานจริงมีข้อจำกัด ทั้งเรื่องการจัดหาภาชนะในการบรรจุเรซินเหล่านั้น การอัดตัวแน่นของเรซินขณะใช้งาน ขั้นตอนการไหลของน้ำเสียจำนวนมากผ่านภาชนะที่กำหนด รวมถึงขั้นตอนการฟื้นฟูสภาพของเรซินหลังใช้งาน

งานวิจัยชิ้นนี้สนใจกราฟฟิตที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของโลหะหนักในน้ำได้บนโครงสร้างของยางธรรมชาติในสถานะน้ำผ่านปฏิกิริยาเรดิคัลพอลิเมอไรเซชันของอะไครลามิโด ซัลโฟนิค แอซิด มอนอเมอร์ ซึ่งยางธรรมชาติมีข้อดีคือมีตำแหน่งที่ว่องไวจำนวนมากบนโครงสร้าง ทำให้สามารถกราฟฟิตหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการลงไปได้ง่าย ทั้งยังสามารถกราฟฟิตได้ในปริมาณที่หลากหลายตามความต้องการ และเมื่อนำไปใช้งานหมู่ฟังก์ชันที่ติดลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติจะช่วยให้ยางธรรมชาติบวมตัวในน้ำได้ ทำให้สารละลายโลหะหนักที่ทดสอบสามารถแพร่ผ่านเข้าไปเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับหมู่ฟังก์ชัน ส่วนที่กราฟฟิตอยู่ในโมเลกุลของซินยางได้โดยง่าย ทั้งยางธรรมชาติยังมีสมบัติการติดกันเองสูง (Tack) ทำให้สามารถเตรียมเป็นชิ้นงานขนาดตามต้องการได้ง่าย สามารถเตรียมเป็นแผ่นชิ้นงานขนาดใหญ่ และใส่ลงไปในบ่อบำบัดส่วนที่กำหนดได้โดยตรง และเมื่อหมดประสิทธิภาพก็สามารถนำขึ้นมาฟื้นฟูสภาพเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยง่าย

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. ศึกษาปฏิกิริยาการเตรียม และการวิเคราะห์พอลิอะไครลามิโด ซัลโฟนิค แอซิด-กราฟฟิต-ยางธรรมชาติ
2. ศึกษาการประยุกต์ใช้พอลิอะไครลามิโด ซัลโฟนิคแอซิด-กราฟฟิต-ยางธรรมชาติ ที่เตรียมได้ในการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักในสารละลาย (โลหะหนักที่ศึกษา  $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Cr}^{3+}$  และ  $\text{Cu}^{2+}$ )

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาสถานะในการเตรียม และวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพอลิอะไครลามิโด ซัลโฟนิค แอซิด-กราฟฟิต-ยางธรรมชาติ โดยเทคนิค IR และ NMR spectroscopy
2. ศึกษาสถานะที่มีผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการจับไอออนของโลหะหนักที่สนใจเปรียบ-เทียบกับเรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิดประจุบวก (Cation-exchange resin) ที่มีขายในท้องตลาด เพลมอะตอมมิก แอ็บซอร์พชันสเปกโตรเมตรี (Flame Atomic Absorption Spectrometry, FAAS) ได้แก่
  - ผลของปริมาณพอลิอะไครลามิโด ซัลโฟนิค แอซิดบนยางธรรมชาติ
  - ผลของเวลาที่ใช้ในการดูดจับไอออนของโลหะหนัก
  - ผลของความเข้มข้นของไอออนโลหะหนักในสารละลาย

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ผลการทดสอบประสิทธิภาพบางส่วนของยางคัดแปรที่เตรียมได้เทียบกับเรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิดประจุบวกที่มีขายในท้องตลาด ทำให้สามารถคาดเดาในเบื้องต้นได้ว่ายางคัดแปรที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพ และศักยภาพเพียงพอที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานจริงได้หรือไม่ ซึ่งจะทำวิจัยต่อในปีที่ 2

## บทที่ 2

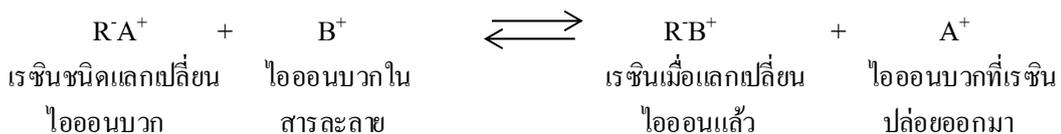
### ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange)

การแลกเปลี่ยนไอออนเป็นปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนของของแข็ง (เรซิน) กับไอออนในสารละลาย ซึ่งเรซินที่นิยมใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนโดยทั่วไปจะเป็นของแข็งที่ไม่ละลายน้ำ แต่ต้องมีช่องว่างภายในโครงสร้างของโมเลกุลเพียงพอที่จะให้ไอออนต่างๆ ผ่านเข้าออกได้อย่างอิสระ โดยมีไอออนอิสระที่สามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนของโลหะในน้ำได้ติดอยู่บนโครงสร้างของเรซินนั้นๆ

เรซินที่ใช้เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของโลหะในสารละลายสามารถแยกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ

1. เรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Cation exchange resin) คือไอออนที่สามารถทำปฏิกิริยากับไอออนบวกในสารละลายได้ สามารถเขียนปฏิกิริยาโดยทั่วไปได้ดังนี้



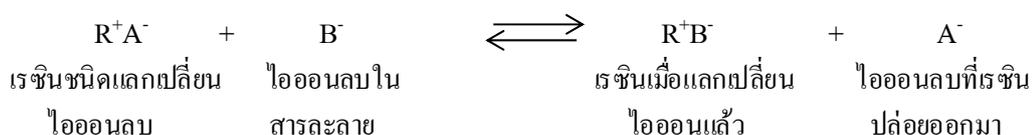
ซึ่งเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนบวกยังสามารถแบ่งออกได้เป็น [7]

1.1 เรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนบวกแบบกรดแก่ (Strong acid exchanger, SAC) หมายถึงเรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรดแก่ เช่น หมู่ซัลโฟเนต ( $R-SO_3^-$ ) และหมู่ฟอสเฟต ( $R-O-PO_3^{2-}$ ) ให้ประสิทธิภาพการทำงานดีในช่วง pH 2-11

1.2 เรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนบวกแบบกึ่งกลาง (Intermediate acid exchanger) หมายถึงเรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นมีความเป็นกรดอยู่ระหว่างกรดแก่และกรดอ่อน เช่น หมู่คาร์บอกซิเลต ( $R-CH_2-O-CH_2-COO^-$ ) ให้ประสิทธิภาพการทำงานดีในช่วง pH 6-10

1.3 เรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนบวกแบบกรดอ่อน (Weak acid exchanger, WAC) หมายถึงเรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรดอ่อน เช่น คาร์บอกซิเมทิล ( $R-CH_2-COO^-$ ) ให้ประสิทธิภาพการทำงานดีในช่วง pH 7-10

2. เรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนลบ (Anion exchange resin) คือไอออนที่สามารถทำปฏิกิริยากับไอออนลบในสารละลายได้ สามารถเขียนปฏิกิริยาโดยทั่วไปได้ดังนี้



ซึ่งเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนลบยังสามารถแบ่งออกได้เป็น

2.1 เรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนลบแบบเบสแก่ (Strong basic exchanger, SBC) หมายถึงเรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นเบสแก่ เช่นหมู่เอมีน ที่ได้จากการทำปฏิกิริยากับ 3° เอมีน ได้ Quaternary ammonium เช่น Trimethylamine จะได้เรซินแบบ SBA type I ( $R-CH_2N^+(CH_3)_3$ ) หรือทำปฏิกิริยากับ Dimethyl ethanolamine ได้เรซินแบบ SBA type II ( $R-CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH$ ) ให้ประสิทธิภาพการทำงานดีในช่วง pH 2-11

2.2 เรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนลบแบบกึ่งกลาง (Intermediate acid exchanger) หมายถึงเรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นมีความเป็นเบสอยู่ระหว่างเบสแก่และเบสอ่อน เช่น 3° เอมีน ( $R-CH_2N^+(CH_3)_2$ ) ให้ประสิทธิภาพการทำงานดีในช่วง pH 2-7

2.3 เรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนลบแบบเบสอ่อน (Weak acid exchanger, WBC) หมายถึงเรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นเบสอ่อน เช่น 1° เอมีน ( $R-CH_2NH_2(CH_3)^+$ ) 2° เอมีน ( $R-CH_2NH(CH_3)_2^+$ ) หรือ 3° เอมีน ( $R-(CH_2)_2N^+(CH_2CH_3)_2$ ) ให้ประสิทธิภาพการทำงานดีในช่วง pH 3-6

อย่างไรก็ตามในการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของโลหะหนักในน้ำ เรซินที่นิยมใช้คือเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนบวก โดยเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนบวกแบบกรดแก่ (SAC) จะมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนสูงกว่าเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนบวกแบบกรดอ่อน (WAC) แต่การรีเจนเนอเรตหรือการนำกลับมาใช้ใหม่จะทำได้ยากกว่า

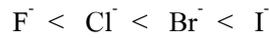
ไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟีสามารถแยกไอออนได้โดยการดึงดูดไอออน หรือโมเลกุลที่มีประจุตรงข้ามกัน โดยโมเลกุลหรือไอออนเหล่านั้นสามารถถูกดึงดูดได้ทุกตัว ไม่สามารถเลือกการดึงดูดไอออนตัวใดตัวหนึ่งได้ เช่นเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนบวกแบบกรดแก่สามารถดึงดูดหรือแลกเปลี่ยนแคทไอออนหรือไอออนบวกทุกตัวได้ แต่ความสามารถในการถูกดึงดูดไม่เท่ากัน โดยสามารถใช้กฎของคูลอมป์ในการทำนายแรงที่ดึงดูดกันระหว่างเรซินกับไอออนที่สนใจได้ดังนี้ [8]

1. ในสารละลายของน้ำที่มีความเข้มข้นของไอออนต่ำๆ ไอออนที่มีประจุสูงกว่าจะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซินได้ดีกว่า เช่น



นอกจากนี้ไอออนจะต้องมีประจุสูงกว่าไอออนของเรซินจึงจะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ เช่นไอออนที่มีประจุไตรวาเลนซ์จะสามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซินที่เป็นมอนอ หรือไดวาเลนซ์ได้ แต่ไอออนที่เป็นไดวาเลนซ์จะไม่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซินที่เป็นไตรวาเลนซ์ได้

2. ในกรณีที่ไอออนมีประจุเท่ากันในสารละลายของน้ำที่มีความเข้มข้นของไอออนต่ำๆ ไอออนที่มีน้ำหนักระดับสูง จะถูกน้ำเข้าไปไฮเดรตได้น้อยกว่าไอออนที่มีน้ำหนักระดับต่ำ การแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซินของไอออนที่มีน้ำหนักระดับสูงจะดีกว่า



3. เรซินที่มีการเชื่อมขวาง (Degree of crosslink) ต่างๆ กัน จะทำให้เกิดการเลือกต่างกัน โดยเรซินที่มีการเชื่อมขวางน้อยจะพองตัวได้มาก เหมาะกับไอออนที่มีน้ำหนักอะตอมสูง ในขณะที่เรซินที่มีการเชื่อมขวางมากจะพองตัวได้น้อย เหมาะกับไอออนที่มีน้ำหนักอะตอมต่ำ

4. สารละลายที่มีความเข้มข้นสูงขึ้น ความแตกต่างของการเลือกไอออนที่มีประจุต่างกันจะลดลง เช่น ไอออนที่มีประจุต่ำอาจเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซินได้ดีกว่าไอออนที่มีประจุสูงกว่า ( $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ )

- ตัวอย่างการเรียงลำดับความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของแคทไอออนบางกลุ่มกับเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนบวก

Least strongly attracted						Most strongly attracted					
$\text{Be}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Si}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$

- ตัวอย่างการเรียงลำดับความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของแอนไอออนบางกลุ่มกับเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนลบ

Least strongly attracted						Most strongly attracted							
$\text{OH}^-$	$\text{F}^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{HCOO}^-$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{HSO}_3^-$	$\text{CN}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{HSO}_4^-$	$\text{I}^-$

## 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการแลกเปลี่ยนไอออน

ในปี ค.ศ. 2001 S. Lacour et.al [9] ได้ศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะหนักของเส้นใยแลกเปลี่ยนไอออนชนิดประจุบวก (Cation-exchange textile) ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกัน 3 ชนิดคือ คาร์บอกซิเลต ( $\text{R}-\text{COO}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ), ซัลโฟเนต ( $\text{R}-\text{SO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ) และ ฟอสเฟต ( $\text{R}-\text{O}-\text{PO}_3^{2-}$ ,  $2\text{Na}^+$ ) พบว่าเส้นใยที่มีหมู่คาร์บอกซิเลตมีขีดความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนสูงสุด (Exchange capacity) คือ  $3.9 \pm 0.1 \text{ meq.g}^{-1}$  ในขณะที่เส้นใยที่มีหมู่ซัลโฟเนต และหมู่ฟอสเฟตมีขีดความสามารถใกล้เคียงกัน คือ  $0.36 \pm 0.02 \text{ meq.g}^{-1}$  และ  $0.33 \pm 0.02 \text{ meq.g}^{-1}$  อย่างไรก็ตามเมื่อทดสอบประสิทธิภาพในการจับโลหะหนักที่  $\text{pH} = 5 \pm 0.5^\circ\text{C}$  อุณหภูมิ  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  พบว่าเมื่อความเข้มข้นของโลหะไอออน ( $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Cd}^{2+}$ ) ในสารละลายเพิ่มขึ้นเทียบกับตัวจับโลหะหนัก ( $\text{R} = \text{cation in the solution} / \text{exchange counter-ion} : 1/4, 1/2$  และ  $1/1$ ) เส้นใยที่มีหมู่ซัลโฟเนตมีประสิทธิภาพในการจับโลหะหนักที่เปลี่ยนแปลงไม่มากนัก โดยมีประสิทธิภาพในการจับ  $\text{Cu}^{2+}$  97-98% และ  $\text{Cd}^{2+}$  95-100% ในขณะที่เส้นใยที่มีหมู่คาร์บอกซิเลต และหมู่ฟอสเฟตมีประสิทธิภาพในการจับโลหะหนักลดลง โดยเมื่อ  $\text{R} = 1/1$  เส้นใยที่มีหมู่คาร์บอกซิเลตมีประสิทธิภาพในการจับ  $\text{Cu}^{2+}$  72% และ  $\text{Cd}^{2+}$  74% และเส้นใยที่มีหมู่ฟอสเฟตมีประสิทธิภาพในการจับ  $\text{Cu}^{2+}$  58% และ  $\text{Cd}^{2+}$  79% ตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2003 B. L. Rivas et.al [10] ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาระหว่างโลหะไอออนและพอลิเมอร์ที่มีสมบัติในการละลายน้ำ รวมถึงประสิทธิภาพของหมู่ว่องไว (Active species) ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยากับโลหะไอออน เช่น หมู่กรดคาร์บอกซิลิก หมู่กรดฟอสฟอริก หมู่กรดซัลโฟนิก และหมู่แอมโมเนียม ในการนำไปใช้กำจัดโลหะหนักในสารละลาย โดยพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่ต้องการนั้นต้องมีสมบัติ เช่น ละลายน้ำได้ดี สังเคราะห์ได้ง่าย สามารถเกิดอันตรกิริยากับไอออนโลหะในสารละลายที่มีความเข้มข้นสูง และความเข้มข้นต่ำได้ดี ราคาถูก และมีโครงสร้างที่เสถียร และสามารถนำพอลิเมอร์สังเคราะห์นั้นกลับมาใช้ซ้ำได้ จากการศึกษาพบว่าพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่มีหมู่ซัลโฟเนตในโครงสร้างสามารถเกิดการดีเลกกับโลหะได้หลายชนิด เช่น  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  และ  $\text{Cr}^{3+}$  มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง สามารถใช้งานได้ดีที่ pH เป็นกรด-กลาง (pH = 1-7)

ในปี ค.ศ. 2007 E. Kok Yetimoglu et.al [6] ได้ทำการสังเคราะห์ *N*-inylpyrrolodone/acrylic acid/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid based hydrogels และศึกษาการใช้ประโยชน์ในการกำจัดโลหะหนัก โดยศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อการกำจัดโลหะหนักในสารละลาย เช่น ความสามารถในการบวมของไฮโดรเจลตัดแปรที่เตรียมขึ้น ประสิทธิภาพในการจับโลหะหนัก ผลของ pH เวลาที่ใช้ในการจับโลหะหนัก และอัตราส่วนของ 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPs) ในปริมาณต่างๆกัน คือ 4.3 mmol (H6), 6.5 mmol (H9) และ 8.7 mmol (H12) พบว่าไฮโดรเจลตัดแปรที่มีอัตราส่วนของ 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPs) ที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลทำให้การบวมของไฮโดรเจลเพิ่มสูงขึ้น โดยการทดลองที่ pH = 5 ( $\text{Cd}^{2+}$  และ  $\text{Cu}^{2+}$ ) และ pH = 2.5 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ในเวลา 3 ชั่วโมง ไฮโดรเจลสังเคราะห์ที่มี AMPs ปริมาณสูงสุด คือ 8.7 mmol (H12) ให้ประสิทธิภาพในการจับโลหะหนักดีที่สุด โดยสามารถจับ  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  ได้ 139.1, 122.5 และ 40.9 มิลลิกรัมต่อกรัมของไฮโดรเจล ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าไฮโดรเจลดังกล่าวสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ถึง 5 ครั้ง โดยมี % recovery สูงกว่า 90%

ปี ค.ศ. 2009 G.S. Chauhan และ G. Garg [11] ศึกษาประสิทธิภาพการดูดจับโลหะหนักในน้ำเสียโดยใช้ 2-acrylamido-2-methyl propane-1-sulphonic acid (AAmPSA) ซึ่งโลหะไอออนที่สนใจ คือ โครเมียมไอออน ผู้วิจัยได้สังเคราะห์ไฮโดรเจลด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน โดยใช้ Ammonium persulphate (APS) เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา ใช้ *N,N*-methylene bisacrylamide (*N,N*-MBAAm) และ Ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) เป็นสารเชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 90 นาที จากนั้นนำไฮโดรเจลที่ได้ไปทำการทดสอบการแลกเปลี่ยนโครเมียมไอออน ที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 240 นาที ที่ pH ต่างๆ กันคือ 1, 4, 7, 9.2 และ 13.4 พบว่าค่า pH ที่เหมาะสมในการแลกเปลี่ยนโครเมียมไอออน คือ pH = 13.4 โดยมีประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนสูงสุด คือ 92.2%

## 2.3 ยางธรรมชาติดัดแปร

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจในการดัดแปรทางเคมี เนื่องจากการมีพันธะคู่อยู่บนสายโซ่พอลิเมอร์หลักทำให้ยางธรรมชาติไวต่อการเกิดปฏิกิริยาหลายชนิด และจากการที่โครงสร้างของยางธรรมชาติเป็นไฮโดรคาร์บอน จึงทำให้ยางธรรมชาติไม่มีขั้ว ยางจึงไม่ทนต่อความร้อนและน้ำมัน ปัจจุบันจึงมีนักวิจัยมากมายพยายามที่จะศึกษาและดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ เพื่อช่วยปรับปรุงสมบัติของยางให้ดีขึ้น และสามารถใช้งานได้หลากหลายมากยิ่งขึ้น โดยการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีสามารถทำได้ทั้งรูปของน้ำยาง สารละลายยาง (Rubber solution) และยางแห้ง โดยสามารถแบ่งประเภทของการดัดแปรทางเคมีได้ 3 ประเภทหลักๆ คือ

2.1 การดัดแปรโครงสร้างทางเคมี โดยไม่มีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันใหม่ เช่นการเกิดการเชื่อมขวางโมเลกุล (Crosslinking) [12] เพื่อให้ยางธรรมชาติมีความแข็งแรงและยืดหยุ่นมากขึ้น หรือการทำปฏิกิริยาคัดสายโซ่โมเลกุล (Depolymerization) ทำให้ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลลดลง [13] เพื่อการใช้งานด้านสารลดความหนืด สารยึดติด และสารเคลือบผิว เป็นต้น หรือการทำให้โครงสร้างโมเลกุลยางธรรมชาติเกิดเป็นวง (Cyclization) [14] ซึ่งจะทำให้ยางมีความแข็งแรง และมีสมบัติคล้ายพลาสติกมากขึ้น

2.2 การเพิ่มกลุ่มอะตอมผ่านปฏิกิริยาการเพิ่มหรือการแทนที่บริเวณพันธะคู่ในโมเลกุลของยางธรรมชาติ ทำให้ยางธรรมชาติมีจำนวนพันธะคู่ลดลง ยางที่ได้จึงมีความทนต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากแสงแดดและความร้อนสูงขึ้น ทั้งยังมีสมบัติที่ดีเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับกลุ่มอะตอมที่เพิ่มเข้าไปในโครงสร้างของพอลิโอไซพรีน เช่นเพิ่มความมีขั้วให้กับยางธรรมชาติ เพิ่มสมบัติด้านความทนไฟของยาง หรือเพิ่มสมบัติความเป็นพลาสติกให้กับยาง ตัวอย่างการดัดแปรประเภทนี้คือการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (Epoxidation) [15] คลอรีเนชัน (Chlorination) [16] ไฮโดรคลอรีเนชัน (Hydrochlorination) และไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) [17] เป็นต้น

2.3 การกร้าฟพอลิเมอร์ลงบนสายโซ่โมเลกุลของยาง สามารถทำได้ทั้งในรูปแบบยางแห้ง สารละลายยาง และน้ำยาง การทำปฏิกิริยาในรูปน้ำยางเป็นวิธีที่นิยมใช้ในเชิงพาณิชย์มากที่สุด ในปัจจุบันนิยมกร้าฟยางธรรมชาติด้วยมอนอเมอร์ประเภทไวนิลชนิดต่างๆ เช่น อะคริโลไนไทรล์ [18] สไตรีน [18] เมทิลเมทาคริเลต [19, 20] เมทิลไวนิลอีเธอร์ และคาโพลีเอทอน เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการดัดแปรทางกายภาพ ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย คือการผสม (Blending) ยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์อีกด้วย

## 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับยางธรรมชาติดัดแปร

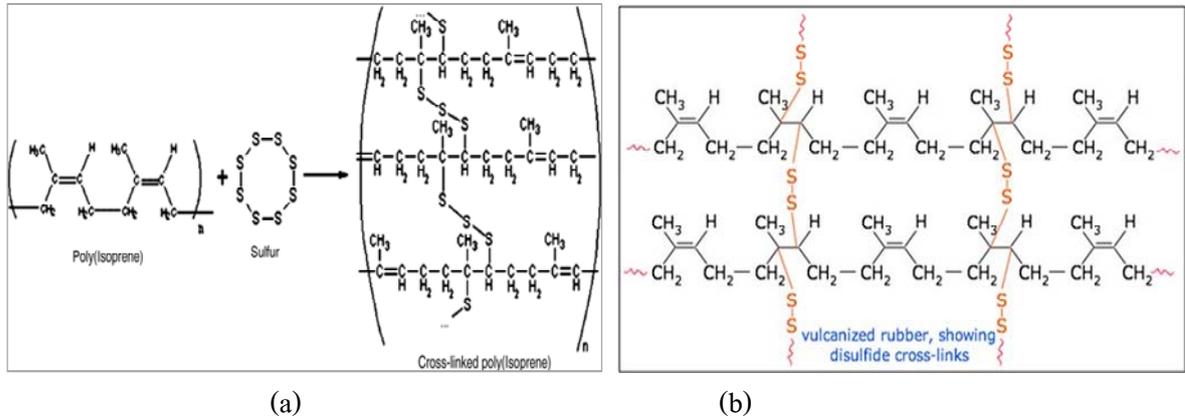
ปี ค.ศ. 2005 P.C. Oliveira et.al [19] ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติกร้าฟพอลิไดเมทิลอะซิโตนเมทาคริเลต (PDMAEMA) ซึ่งเป็นมอนอเมอร์แบบไฮโดรฟิลิก และยางธรรมชาติกร้าฟพอลิเมทาคริเลต (PMMA) โดยใช้คูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์/เตตระเอทิลีนเพนทาามีน (CHPO/TEPA) เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา ใช้โซเดียมลอลิลซัลเฟต เป็นสารเพิ่มเสถียรภาพ (Surfactance) ใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นสารปรับความเป็นกรดเป็นด่าง ผ่าน Seeded emulsion polymerization จากผลการทดลองพบว่าสามารถกร้าฟ

DMAEMA มอนอเมอร์ ลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติได้สูงสุด 9.09% โดยน้ำหนัก (Mass composition) ในขณะที่สามารถกราฟ MMA มอนอเมอร์ ลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติได้สูงสุด 12.80% โดยน้ำหนัก

ปี ค.ศ. 2005 K. Teeranuch et.al [20] ศึกษาผลของสารริเริ่มปฏิกิริยา ในปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไธเรชันระหว่างเมทิลเมทาคริเลต กับยางธรรมชาติในสถานะน้ำยาง โดยศึกษาเปรียบเทียบสารริเริ่มปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ สารริเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ ได้แก่ โพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต ( $K_2S_2O_8$ )/โซเดียมไทโอซัลเฟต ( $Na_2S_2O_3$ ) ที่อัตราส่วน 1:0.6 phr กับสารริเริ่มปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียวคือ โพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต ( $K_2S_2O_8$ ) โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวปรับความเป็นกรดเป็นด่างในปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 50-70°C เป็นเวลา 4-10 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะไนโตรเจนแก๊ส จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้โพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต ( $K_2S_2O_8$ ) เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา สภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไธเรชัน คือการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยมีปริมาณการกราฟสูงสุด 60 % และที่สภาวะเงื่อนไขที่อุณหภูมิ 55°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง แต่สารริเริ่มปฏิกิริยาเป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ ( $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_3$ ) ในปริมาณ 1 phr พบว่า กราฟโคพอลิเมอร์มีปริมาณเพิ่มขึ้น (%Grafting efficiency) ถึง 85 % เนื่องจากสารริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ ทำให้เกิดเรดิคัลที่ตำแหน่งอะลิลิกของยางธรรมชาติที่เสถียร ทำให้เมทิลเมทาคริเลตสามารถเข้ามาทำปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไธเรชันได้ดีขึ้นกว่าการใช้โพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟตเป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว

ในปี ค.ศ. 2008 D. Panu et.al [21] ศึกษาผลของปริมาณซัลเฟอร์ในการคงรูปยางธรรมชาติต่อการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของปรอทในสารละลาย โดยทำการศึกษาถึงปริมาณของซัลเฟอร์ที่เกิดการเชื่อมขวางกับยางธรรมชาติ 3 รูปแบบ คือ Conventional Vulcanization (CV) Efficient Vulcanization (EV) และ Semi-Efficient Vulcanization (SEV) (ดังแสดงในรูป 2.1) โดยทั้ง 3 แบบมีปริมาณของซัลเฟอร์ที่แตกต่างกัน คือ 0.4, 1.5 และ 2.5 phr ตามลำดับ D. Panu และคณะ ได้ศึกษาประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนของยางคงรูปแบบ C30CV ปริมาณ 1 g ต่อการแลกเปลี่ยนไอออนของปรอท Hg(II) ที่ความเข้มข้น 5 ppm ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 30°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยกวนอย่างต่อเนื่องที่ความเร็วรอบ 160 rpm วิเคราะห์ปริมาณปรอทที่เหลืออยู่ในสารละลายด้วยเทคนิค AAS พบว่า C30CV สามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของปรอทได้ 0.07-0.09 mg (Hg(II))/g rubber จากนั้นทำการศึกษาผลปริมาณซัลเฟอร์ที่แตกต่างกันต่อประสิทธิภาพการจับกับไอออนของปรอทในสารละลาย (ตาราง 2.1) พบว่า ลักษณะการเชื่อมขวางของซัลเฟอร์แบบ SEV ซึ่งมีปริมาณซัลเฟอร์อยู่ระหว่างแบบ EV และ แบบ CV มีประสิทธิภาพในการจับกับไอออนของปรอทสูงที่สุด คือ 40.07 mg (Hg(II))/g rubber นอกจากนี้ยังนำยางคงรูปแบบ SEV มาศึกษาผลของค่าความเป็นกรดเป็นด่างต่อประสิทธิภาพในการจับกับไอออนของปรอท โดยศึกษาความเป็นกรดเป็น

ค่า 3 ค่า คือ pH = 1.81, 7.89 และ 12.4 ตามลำดับ (ตาราง 2.2) จากผลการทดลองพบว่า ที่ค่า pH = 12.4 ยางมีประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของปรอทสูงสุด คือ 16.17 mg (Hg(II))/g of rubber



รูป 2.1 ลักษณะการเชื่อมขวางของซัลเฟอร์ในยางธรรมชาติ เมื่อ (a) Conventional Vulcanization (CV) (b) Efficient Vulcanization (EV) [20]

ตาราง 2.1 ผลของระบบการยางวัลคาไนซ์ต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของปรอทในสารละลาย

Formula	Sulfur contents (phr)	$K_F$ ((mg Hg(II)/g rubber) (ppm <sup>n</sup> ))
C30EV	0.4	3.90
C30SEV	1.5	40.07
C30CV	2.5	18.31

ตาราง 2.2 ค่าความเป็นกรดเป็นด่างต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของปรอทในสารละลายของยางวัลคาไนซ์ระบบ C30SEV

pH	$K_F$ ((mg Hg(II)/g rubber)(ppm <sup>n</sup> ))
1.81	0.0416
7.89	0.0989
12.4	16.17

### บทที่ 3

#### การดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 สารเคมี

1. น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (60%DRC), High Ammonia Concentrated Natural Rubber Latex ; Thai Rubber Latex Co.,Ltd.
2. เทอรัริก [Poly(ethylene oxide fatty alcohol), hexadecylether, Terric] ; Commercial, East Asiatic (Thailand) Public Co.,Ltd.
3. 2-อะคริลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิกแอซิด, AMPs (99%) ; Aldrich
4. โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต,  $\text{NaHCO}_3$  (99.8%) ; Analytical reagent grade, Carlo erba reagent
5. โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (99.8%) ; Analytical reagent grade, Carlo erba reagent
6. โซเดียมไทโอซัลเฟต,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (97%) ; Analytical reagent grade, Ajax finechem
7. คูมินไฮโดรเพอร์ออกไซด์, CHPO (80%) ; Analytical reagent grade, Acros
8. เตตระเอทิลีนเพนทามีน (TEPA) ; Analytical reagent grade, Acros
9. แคดเมียมซัลเฟต ( $\text{Cd}(\text{SO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) (99%) ; Analytical reagent grade, Merck
10. คอปเปอร์ไนเตรท ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (99.5%) ; Analytical reagent grade, Merck
11. โครเมียมไนเตรท ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (99%) ; Analytical reagent grade, Merck
12. กำมะถัน, Sulfur (50%)
13. ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต, ZDEC (50%)
14. ซิงค์เมอร์แคปโทเบนไทออล, ZMBT (50%)
15. วิงค์สเตรย์, WL (50%)
16. ซิงค์ออกไซด์, ZnO (50%)
17. ไดฟีนิล กัวนิติน, DPG (33%)
18. โซเดียมซิลิโคฟลูออไรด์, SSF (12.5%)
19. เรซินทางการค้ายี่ห้อ Mazuma สารเรซินแบบใช้เติม สำหรับเครื่องกรองน้ำ ; ผลิตในประเทศเยอรมันนี นำเข้าโดยบริษัท มาซูมา
20. ดิวเทอร์โรคลอโรฟอร์ม ( $\text{CDCl}_3$ ) ; Analytical reagent grade for NMR spectroscopy, Acros
21. ดิวเทอร์โรเลียมออกไซด์ ( $\text{D}_2\text{O}$ ) ; Analytical reagent grade for NMR spectroscopy, Merck
22. อะซิโตน ; Commercial grade
23. เมทิลีนคลอไรด์ ; Commercial grade

24. เมทานอล ; Commercial grade
25. แก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์สูง (Gas Nitrogen) ; บริษัท ไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด มหาชน
26. แก๊สอะเซทิลีนบริสุทธิ์สูง (Gas Acetylene) ; บริษัท ไทย-เจแปน แก๊ส จำกัด

### 3.2 วัสดุอุปกรณ์

1. ขวดก้นกลม 2 คอ (2-neck Round bottom flask) ขนาด 100, 500 และ 1,000 mL
2. ขวดก้นกลม 3 คอ (3-neck Round bottom flask) ขนาด 500 และ 1,000 mL
3. ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 50, 100, 250, 500 และ 1,000 mL
4. กระบอกตวง (Cylinder) ขนาด 50 และ 100 mL
5. ปิเปต (Pipette)
6. แท่งแม่เหล็กสำหรับคนสารละลาย (Magnetic bar)
7. เครื่องปั่นกวน (Mechanical stirrer)
8. ตู้อบความร้อน (Hot Air Oven); Memmert
9. อ่างควบคุมความเย็น (Temp controller); Elela cool ace ca - 1100
10. เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง; Sartorius
11. หลอดควบแน่น; (condenser)
12. เครื่องกวนสารละลายแบบใช้มอเตอร์
13. เครื่องให้ความร้อนพร้อมกวนสารละลาย
14. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, NMR) ; Bruker Ultrashield Avance 400
15. เครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) ; Perkin Elmer System 2000
16. เครื่อง ATR-IR Spectroscopy; ; Perkin Elmer Spectrum GX Series
17. เครื่องวัดการดูดกลืนแสงของอะตอม (Atomic Absorption Spectrophotometer, AAS) ; Perkin Elmer Analyst 200

### 3.3 การเตรียมอะไครลามิโด ซัลโฟนิกแอซิดกราฟลงบนยางธรรมชาติ

เติมน้ำยางธรรมชาติ (HANR, 60% DRG) และน้ำกลั่น ในอัตราส่วน 1:2 โดยปริมาตร ลงในขวดก้นกลมขนาด 1000 มิลลิลิตร จากนั้นเติมเทอร์ริก (4% โดยน้ำหนักของเนื้อยางแห้ง, phr) ปรับความเป็นกรดเป็นด่างด้วยสารปรับความเป็นกรดเป็นด่างให้มีค่า pH ประมาณ 10 ปั่นกวนให้เข้ากันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 50°C เมื่ออุณหภูมิคงที่จึงทำการหยดสารละลาย 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิกแอซิด (AMPs) ลงไป ปั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเติมสารริเริ่มปฏิกิริยาในอัตราส่วน 2 phr ทำปฏิกิริยาต่อตามเวลาที่กำหนด สภาวะเงื่อนไขในการเตรียมยางกราฟโคพอลิเมอร์ดังแสดงในตาราง 3.1 เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาทำการแบ่งน้ำยางออกเป็น 2 ส่วน โดยน้ำยางส่วนที่ 1 ทำการจับตัวยางในเอทานอล ในขณะที่น้ำยางส่วนที่ 2 จะนำไปเตรียมเป็นโฟมยางกราฟโคพอลิเมอร์

นำก้อนยางที่ได้จากการจับตัวยาง (ส่วนที่ 1) ไปอบที่อุณหภูมิ 40-45°C ประมาณ 2-3 วัน เมื่อชิ้นงานแห้งนำมาล้างมอนอเมอร์ และ/หรือ โอลิโพลิเมอร์ (PAMPs) ส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับกราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยน้ำ จำนวน 3 ครั้ง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 40-45°C อีกครั้ง ทำการล้างชิ้นงานซ้ำอีก 2 ครั้ง ก่อนนำไปอบแห้ง (ผลการวิเคราะห์ปริมาณ AMPs และ PAMPs ตกค้างในน้ำล้างชิ้นงานดังแสดงในภาคผนวก ก) ชิ้นงานในขั้นสุดท้ายก่อนนำไปใช้งานจะอบจนแห้งสนิท โดยอบที่อุณหภูมิ 40-45°C ประมาณ 3-4 วัน โดยสังเกตจากลักษณะชิ้นงาน และน้ำหนักของชิ้นงานที่คงที่

วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของยางดัดแปรที่ได้ด้วยเทคนิค FT-IR สเปกโทรสโกปี ขั้นตอนการเตรียมและการจับตัวยางด้วย non-solvent (อะซิโตน) ดังแสดงในรูป 3.1

### 3.4 การเตรียมโฟมยางกราฟโคพอลิเมอร์

นำน้ำยางธรรมชาติกราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากขั้นตอน 3.3 มาเติมน้ำกลั่น ในอัตราส่วน 1:2 โดยปริมาตร ทำการปั่นกวนด้วยเครื่องกวนสารละลายแบบใช้มอเตอร์ เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเติมสารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนต 4 phr ปั่นกวนต่อเนื่องอีกครั้งเป็นเวลา 5 นาที ก่อนเติมสารเคมีสำหรับเตรียมโฟมยาง คือ Sulfur 50% ( 2.39 phr), ZDEC 50% (1.2 phr), ZMBT 50% (1.2 phr), WL 50% (1.2 phr), ZnO 50% (6 phr), DPG 33% (2.4 phr) และ SSF 12.5% (4.79 phr) ตามลำดับ ปั่นกวนอย่างต่อเนื่องประมาณ 2 นาที แล้วเทลงในภาชนะ นำไปอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง นำชิ้นงานที่ได้มาล้างสารเคมีที่ไม่ทำปฏิกิริยาด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง ก่อนนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 40°C ทำการล้างชิ้นงานซ้ำอีก 2 ครั้ง วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของโฟมยางกราฟโคพอลิเมอร์ที่ได้ด้วยเทคนิค ATR-IR สเปกโทรสโกปี ขั้นตอนการเตรียมโฟมยางกราฟโคพอลิเมอร์ ดังแสดงในรูป 3.2

ตาราง 3.1 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมพอลิอะไครลาไมด์ ซัลโฟนิค แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ

ตัวอย่าง	AMPs (% by mole of rubber)	สารริเริ่มปฏิกิริยา (phr)			สารปรับความเป็น กรดเป็นด่าง (phr)*		อุณหภูมิ (°C)
		K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> /Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CHPO/TEPA	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
1	50	2			0.15		50
2	50		1/1		0.15		50
3	50			1/1	0.15		50
4	50	2				0.34	50
5	50	2			0.15		30
6	50	2			0.15		40
7	50	2			0.15		60
8	30	2			0.15		40
9	80	2			0.15		40
10	100	2			0.15		40

เมื่อ \* หมายถึง ปริมาณสารที่ใช้ โดยให้ค่า pH ของระบบ ประมาณ 10



รูป 3.1 ขั้นตอนการเตรียมยางกราฟโคพอลิเมอร์ และการจับตัวยางด้วยอะซิโตน\*

\* ในช่วงแรกเป็นการจับตัวยางด้วยอะซิโตนก่อนเปลี่ยนเป็นเอทานอล ตามคำแนะนำของผู้ทรงคุณวุฒิ



สูตร Foam

### รูป 3.2 ขั้นตอนการเตรียมโฟมยางกราฟโคพอลิเมอร์

ปริมาณ AMPs ที่กราฟลงบนยางธรรมชาติ (%Grafting content) และปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ที่ได้รับเทียบกับปริมาณมอนอเมอร์ตั้งต้น (%Yield) วิเคราะห์โดยเทคนิค  $^1\text{H NMR}$  สเปกโทรสโกปี คำนวณได้จากสมการ 1 และสมการที่ 2

$$\text{Grafting content (\%)} = \frac{\frac{A_{1.58}}{6}}{\frac{A_{1.67}}{3} + \frac{A_{1.58}}{6}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Yield (\%)} = \frac{\text{Grafting content (\%)}}{\text{ปริมาณมอนอเมอร์เริ่มต้น (\%)}} \times 100 \quad (2)$$

หมายเหตุ เมื่อกำหนดให้  $A_{1.58}$  คือ พื้นที่ใต้พีคของหมู่  $\text{CH}_3$  ของ PAMPs

และ  $A_{1.67}$  คือ พื้นที่ใต้พีคของหมู่  $\text{CH}_3$  ที่ตำแหน่งใกล้พันธะคู่ของยางธรรมชาติ

ทั้งนี้ยางกราฟโคพอลิเมอร์ที่ใช้ในการศึกษาการจับไอออนของโลหะหนัก จะใช้ยางธรรมชาติคัดแปร ที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ 15% 25% และ 40% สภาวะเงื่อนไขในการเตรียมยางกราฟโคพอลิเมอร์ดัง แสดงในตาราง 3.2

ตาราง 3.2 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมพอลิอะไครลามิโด ซัลโฟนิคแอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติสำหรับจับไอออนของโลหะหนัก

AMPs (% by mole of rubber)	สารริเริ่มปฏิกิริยา (phr)	สารปรับความเป็นกรดเป็นด่าง (phr)	อุณหภูมิ (°C)
	$K_2S_2O_8$	$NaHCO_3$	
25	2	0.15	40
35	2	0.15	40
50	2	0.15	40

### 3.5 การเตรียมสารละลายมาตรฐานโลหะหนัก

เตรียมสารละลายมาตรฐานของแคดเมียม โครเมียม และคอปเปอร์ ความเข้มข้น 1000 ppm จาก แคดเมียมซัลเฟต โครเมียมไนเตรท และคอปเปอร์ไนเตรท จากนั้นทำการเจือจางสารละลายมาตรฐานของโลหะแต่ละชนิด ให้มีความเข้มข้น 100 ppm โดยใช้น้ำปราศจากไอออนเพื่อใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานความเข้มข้นต่างๆ 5 ความเข้มข้น โดยแคดเมียมศึกษาในช่วงความเข้มข้น 0.25, 0.50, 1.0, 1.5 และ 2 ppm โครเมียมศึกษาในช่วงความเข้มข้น 0.50, 1.0, 2.5, 3.0 และ 5 ppm และคอปเปอร์ศึกษาในช่วงความเข้มข้น 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 และ 5.0 ppm เพื่อใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐานของแคดเมียม โครเมียม และคอปเปอร์ ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FAAS ดังนี้

1) การเตรียมสารละลายมาตรฐานแคดเมียมสำหรับสร้างกราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FAAS ทำโดยการปิเปตสารละลายมาตรฐานแคดเมียม 100 ppm มา 62.5, 125, 250, 375, 500 ไมโครลิตร ปรับปริมาตรเป็น 25 mL ด้วยน้ำปราศจากไอออน เพื่อให้ได้ความเข้มข้นสุดท้ายเท่ากับ 0.25, 0.50, 1.0, 1.5 และ 2 ppm ตามลำดับ นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง FAAS ที่ความยาวคลื่น 228.8 nm

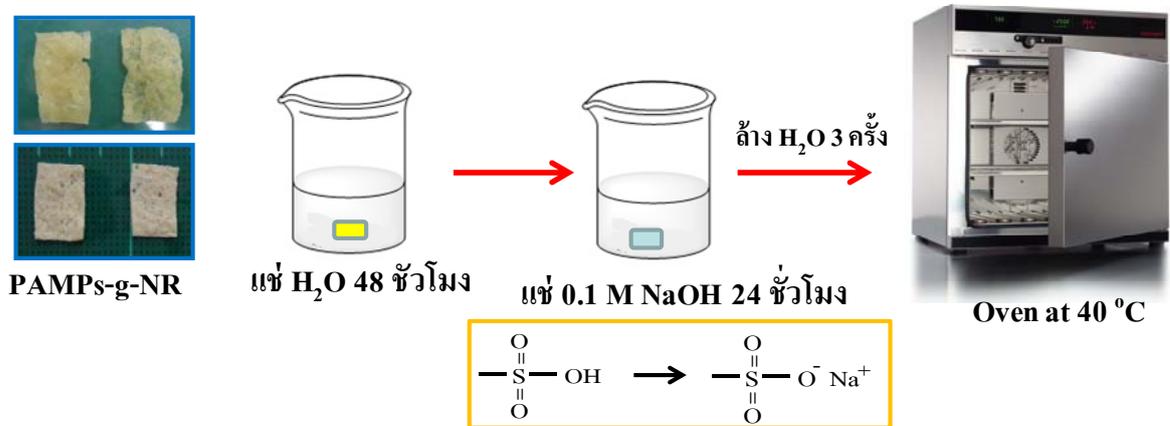
2) การเตรียมสารละลายมาตรฐานโครเมียมสำหรับสร้างกราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FAAS ทำโดยการปิเปตสารละลายมาตรฐานโครเมียม 100 ppm มา 125, 250, 625, 750, 1,250 ไมโครลิตร ปรับปริมาตรเป็น 25 mL ด้วยน้ำปราศจากไอออน เพื่อให้ได้ความเข้มข้นสุดท้ายเท่ากับ 0.50, 1.0, 2.5, 3.0 และ 5 ppm ตามลำดับ นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง FAAS ที่ความยาวคลื่น 357.9 nm

3) การเตรียมสารละลายมาตรฐานคอปเปอร์สำหรับสร้างกราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FAAS ทำโดยการปิเปตสารละลายมาตรฐานคอปเปอร์ 1000 ppm มา 125, 250, 500, 750, และ 1,250 ไมโครลิตร ปรับปริมาตรเป็น 25 mL ด้วยน้ำปราศจากไอออน เพื่อให้ได้ความเข้มข้นสุดท้ายเท่ากับ 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 และ 5.0 ppm ตามลำดับ นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง FAAS ที่ความยาวคลื่น 324.7 nm

### 3.6 การจับโลหะหนักในสารละลายของยางธรรมชาติดัดแปร

งานวิจัยนี้ศึกษาเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคตไอออน (Cation exchangers) ใน 2 รูปแบบ คือที่อยู่ในรูปของ  $H^+$  (Hydrogen form) และในรูปของ  $Na^+$  (Sodium form) ของยางกราฟิ์โคพอลิเมอร์ และโพลียาครีลาไมด์ กราฟิ์โคพอลิเมอร์ เทียบกับยางธรรมชาติที่ได้จากการอบแห้งน้ำยางข้น และเรซินทางการค้า

โดยการเตรียมยางกราฟิ์โคพอลิเมอร์ และโพลียาครีลาไมด์ กราฟิ์โคพอลิเมอร์ให้อยู่ในรูปของ  $Na^+$  เตรียมโดยแช่ชั้นทดสอบในน้ำปราศจากไอออนเป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นนำไปแช่ใน 0.1 M สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ล้างชั้นงานด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีค่า pH ประมาณ 6-7 อบให้แห้งอุณหภูมิ  $40^{\circ}C$  (รูป 3.3)



รูป 3.3 ขั้นตอนการเตรียมยางซัลโฟเนต

ก่อนนำชั้นงานไปจับโลหะหนักในสารละลาย จะทำการแช่ชั้นงาน (ยางกราฟิ์โคพอลิเมอร์ โพลียาครีลาไมด์ กราฟิ์โคพอลิเมอร์ ยางธรรมชาติ และเรซินทางการค้า) ในน้ำปราศจากไอออนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำไปแช่ในสารละลายโลหะหนักแคดเมียม ( $Cd^{2+}$ ) คอปเปอร์ ( $Cu^{2+}$ ) และโครเมียม ( $Cr^{3+}$ ) ที่ความเข้มข้น 25-300 ppm ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ตามเวลาที่กำหนด ที่อุณหภูมิ  $30^{\circ}C$  pH = 4 ภายใต้การปั่นกวนอย่างต่อเนื่อง

นำสารละลายที่ได้หลังการจับโลหะหนักไปวัดปริมาณโลหะหนักที่เหลืออยู่ โดยเทคนิค FAAS

สารละลายโลหะหนัก ความเข้มข้น 100 ppm ของโลหะหนักแต่ละชนิด เตรียมได้ดังนี้

- ชั่ง  $3Cd(SO_4) \cdot 8H_2O$  0.6915 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 1 ลิตร
- ชั่ง  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  0.3821 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 1 ลิตร
- ชั่ง  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  0.7774 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 1 ลิตร

ปริมาณโลหะหนักที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน หรือ Adsorption capacity ในหน่วยมิลลิกรัมต่อ 1 กรัมของชั้นทดสอบ (mg/g) และในหน่วย % สามารถคำนวณได้จากสมการ 3 และ 4

$$\text{The amount of metal ion adsorbed (mg/g)} = \frac{[(C_0 - C) \times V]}{(m \times 1000)} \quad (3)$$

$$\text{The amount of metal ion adsorbed (\%)} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

หมายเหตุ เมื่อกำหนดให้  $C_0$  คือ ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักเริ่มต้น (มิลลิกรัม/ลิตร)

$C$  คือ ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักสุดท้าย (มิลลิกรัม/ลิตร)

$V$  คือ ปริมาตรของสารละลาย (มิลลิลิตร)  $m$  คือ น้ำหนักของชิ้นงาน (กรัม)

### 3.7 การหาความจุจำเพาะของเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคทไอออน (Cation exchange capacity)

นำชิ้นงาน (1.00xx กรัม) มาแช่ใน 0.25 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ปริมาตร 40 มิลลิลิตร โดยเรซินทางการค้า\*จะแช่เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในขณะที่ยางตัดแปรงจะแช่เป็นเวลา 48 ชั่วโมง (แช่ครั้งละ 20 มิลลิลิตร จำนวน 2 ครั้ง) นำสารละลายที่ได้ไปไตเตรตกับ 0.10 M NaOH โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ รายงานความจุเรซินเป็นจำนวนมิลลิกรัมสมมูลของไอออนต่อเรซินที่แห้ง 1 กรัม การคำนวณค่าความจุจำเพาะของเรซินดังแสดง

$$\text{จำนวนมิลลิกรัมสมมูลของ } \text{H}^+ = M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$$

$$\text{ความจุจำเพาะของเรซิน} = \frac{\text{จำนวนมิลลิกรัมสมมูลของ } \text{H}^+}{\text{กรัมของเรซินที่ทดสอบ}}$$

\* สำหรับเรซินทางการค้าก่อนการทดสอบหาค่าความจุจำเพาะต้องทำการเปลี่ยน  $\text{Na}^+$  ให้อยู่ในรูป  $\text{H}^+$  ก่อน โดยแช่ในสารละลาย 1 M HCl เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

### 3.8 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน

#### 3.8.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิค IR Spectroscopy

วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค FT-IR และ ATR-IR Spectroscopy โดยเครื่อง Spectrum GX Series ของบริษัท Perkin Elmer โดยในกรณีสารตั้งต้น 2-อะไครลา มิโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิกแอซิคมอนอเมอร์ หรือ (AMPs) เตรียมโดยผสมรวมกับผง KBr ก่อนอัดเป็นแผ่น ในขณะที่ยางธรรมชาติ และยางกราฟิโคพอลิเมอร์จะเตรียมโดยละลายตัวอย่างในเมทิลีนคลอไรด์ ก่อนนำไปป้ายลงบน KBr cell และวัดด้วยเทคนิค FT-IR Spectroscopy ในขณะที่โฟมยางกราฟิโคพอลิเมอร์จะเตรียมโดยตัดชิ้นทดสอบวางบนเซลล์ Zinc Selenide (ZnSe) ก่อนวัดด้วยเทคนิค ATR-IR Spectroscopy ทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างทั้งหมดในช่วงความยาวคลื่น 4000-400  $\text{cm}^{-1}$

### 3.8.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิค NMR Spectroscopy

วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของสารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค NMR spectroscopy โดยเครื่อง Ultrashield Advance 400 ของบริษัท Bruker โดยในกรณีสารตั้งต้น 2-อะโครลามีโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิคแอซิดมอนอเมอร์ หรือ (AMPs) ใช้  $D_2O$  เป็นตัวทำละลาย และในขณะที่ยางธรรมชาติและยาง กรีฟโคพอลิเมอร์ใช้  $CDCl_3$  เป็นตัวทำละลาย

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง

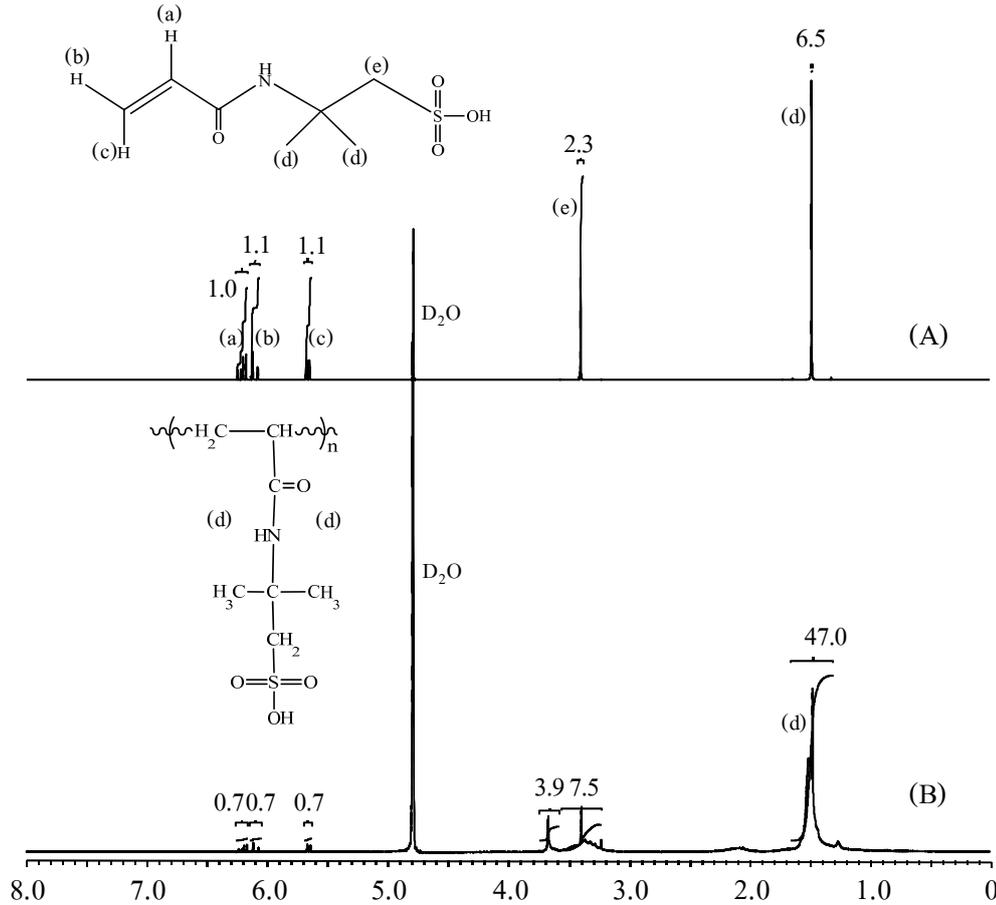
#### 4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของอะไครลามิโด ซัลโฟนิคแอซิดมอนอเมอร์

ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของอะไครลามิโด ซัลโฟนิคแอซิดมอนอเมอร์ หรือ 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิคแอซิดมอนอเมอร์ (AMPs) และ 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิคแอซิดโฮโมพอลิเมอร์ โดยเทคนิค  $^1\text{H}$  NMR สเปกโทรสโกปี

รูป 4.1 (A) แสดง  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัม ของ 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิคแอซิดมอนอเมอร์ (AMPs) โดยใช้ดีวเทอร์เลียมออกไซด์ ( $\text{D}_2\text{O}$ ) เป็นตัวทำละลาย พบการปรากฏสัญญาณของโปรตอนที่เกิดกับพันธะคู่ในตำแหน่งแอลฟาของหมู่คาร์บอนิล ที่ตำแหน่งประมาณ 6.18-6.25 ppm (a) สัญญาณของโปรตอนในตำแหน่งเบต้า ที่ตำแหน่งประมาณ 5.68-5.65 ppm (c) และ 6.08-6.12 ppm (b) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบสัญญาณที่ตำแหน่ง 3.40 ppm และ 1.48 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนของ  $\text{CH}_2$  และ  $\text{CH}_3$  โดยเมื่อเปรียบเทียบอัตราส่วนพื้นที่ใต้พีกของ  $\text{CH} : \text{CH}_2 : \text{CH}_3$  พบว่าเท่ากับ 3.2 : 2.3 : 6.5 ซึ่งเป็นไปตามโครงสร้างของมอนอเมอร์คือมีโปรตอนของ  $\text{CH}$  3 ตัว (โปรตอนในส่วนที่เกิดกับพันธะคู่) มีโปรตอนของ  $\text{CH}_2$  2 ตัว ( $\text{CH}_2$  1 หมู่, ตำแหน่ง e) และมีโปรตอนของ  $\text{CH}_3$  6 ตัว ( $\text{CH}_3$  2 หมู่, ตำแหน่ง d)

นำ AMPs มาทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยมีโพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาทำการจับตัว 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิคแอซิดโฮโมพอลิเมอร์ด้วยสารละลายผสมระหว่างเมทานอลกับอะซิโตน ในอัตราส่วน 60:40 โดยปริมาตร จะได้ผลิตภัณฑ์ในลักษณะเจลใส นำเจลดั่งกล่าวมาอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 40 °C

รูป 4.1 (B) แสดง  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของโฮโมพอลิเมอร์ โดยใช้ดีวเทอร์เลียมออกไซด์ ( $\text{D}_2\text{O}$ ) เป็นตัวทำละลาย พบการปรากฏสัญญาณหลักของโปรตอนของ  $\text{CH}_3$  ที่ตำแหน่ง 1.48 ppm ในขณะที่พบการปรากฏของสัญญาณที่ตำแหน่งอื่นเพียงเล็กน้อย โดยเฉพาะสัญญาณของโปรตอนที่เกิดกับพันธะคู่ ซึ่งอาจคาดเดาได้ว่าอาจเป็นพันธะคู่ที่ตำแหน่งปลายสายโซ่พอลิเมอร์ หรืออาจเป็นมอนอเมอร์ตกค้าง และเมื่อคิดเป็นอัตราส่วนของ  $\text{CH}_2 : \text{CH}_3$  พบว่าไม่เท่ากับ 2 : 6 ดังที่ปรากฏในสารตั้งต้นมอนอเมอร์



รูป 4.1  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของ (A) 2-อะคริลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิคแอซิดมอนอเมอร์ (AMPs) และ (B) 2-อะคริลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิคแอซิดโซโมพอลิเมอร์

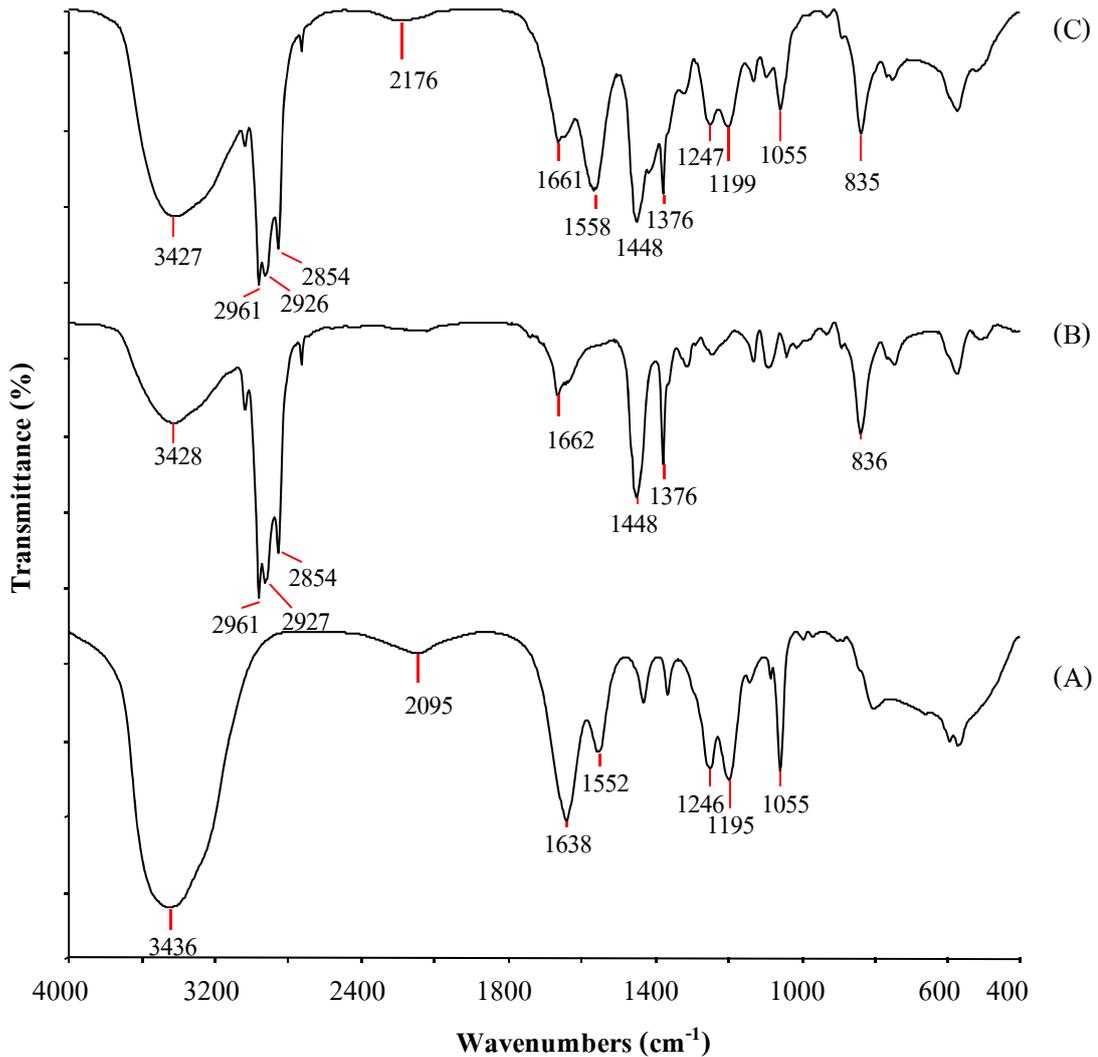
#### 4.2 การเตรียมพอลิอะคริลามิโด ซัลโฟนิคแอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ

##### 4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพอลิอะคริลามิโด ซัลโฟนิคแอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ

พอลิอะคริลามิโด ซัลโฟนิคแอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ (PAMPs-g-NR) เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาของ 2-อะคริลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิคแอซิดมอนอเมอร์ (AMPs) กับยางธรรมชาติในสถานะน้ำยาง โดยใช้สารริเริ่มปฏิกิริยา 3 ชนิด คือ โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต/โซเดียมไทโอซัลเฟต ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) และคูมินไฮโดรเพอร์ออกไซด์/เตตระเอทิลีนเพนทามีน (CHPO/TEPA) ที่อุณหภูมิ  $30\text{--}70^\circ\text{C}$  โดย AMPs จะเกิดปฏิกิริยากับกราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันที่ตำแหน่งแอลลิลิก (Allylic) ของไอโซพรีนเกิดเป็นยางธรรมชาติกราฟโคพอลิเมอร์ หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาโซโมพอลิเมอร์ และมอนอเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับกราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันจะถูกกำจัดออกโดยการล้างด้วยน้ำ

รูป 4.2 แสดง IR สเปกตรัมของสารตั้งต้น NR และ AMPs และสารผลิตภัณฑ์ PAMPs-g-NR โดย IR สเปกตรัมของ PAMPs-g-NR (รูป 4.2 (C)) พบการปรากฏสัญญาณทั้งในส่วนของยางธรรมชาติ และ PAMPs โดยพบสัญญาณของ C=C stretching ของยางธรรมชาติที่ตำแหน่ง  $1661\text{ cm}^{-1}$  สัญญาณของ  $\text{CH}_2$  และ  $\text{CH}_3$

bending ของยางธรรมชาติที่ตำแหน่ง  $1448\text{ cm}^{-1}$  และ  $1376\text{ cm}^{-1}$  และพบสัญญาณการดูดกลืนแสงรวมกัน (Overlapping peak) ของ -OH group และ -NH group ของ PAMPs ที่ตำแหน่ง  $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  สัญญาณของ S=O stretching ที่ตำแหน่ง  $1055\text{ cm}^{-1}$  สัญญาณของ  $\text{SO}_2$  asymmetric stretching ที่ตำแหน่ง  $1247\text{ cm}^{-1}$  และสัญญาณของ  $\text{SO}_2$  symmetric stretching ที่ตำแหน่ง  $1199\text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ สัญญาณอื่นๆ ของสารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์ดังแสดงในตาราง 4.1

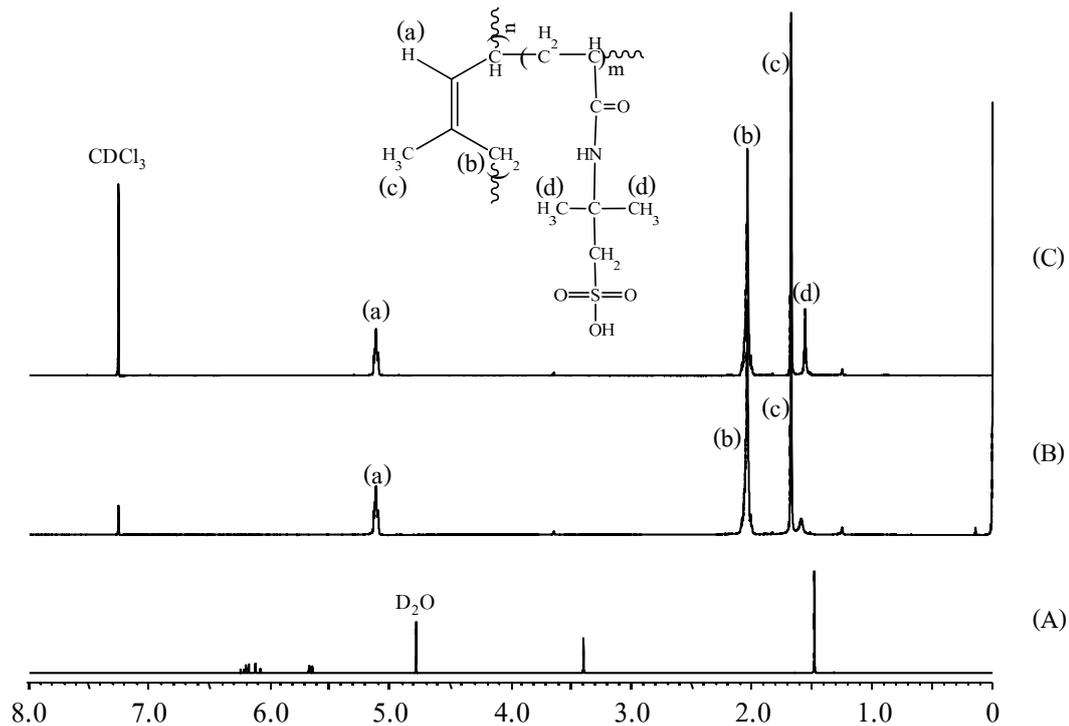


รูป 4.2 IR สเปกตราของ (A) 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิคแอซิดมอนอเมอร์ (AMPs) (B) ยางธรรมชาติ (NR) และ (C) พอลิอะไครลามิโด ซัลโฟนิค แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ (PAMPs-g-NR)

ตาราง 4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีโดยเทคนิค FT-IR Spectroscopy ของยางธรรมชาติ (NR) 2-อะไมโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิคแอซิดมอนอเมอร์ (AMPs) และพอลิอะไมโด ซัลโฟนิคแอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ (PAMPs-g-NR)

Functional group	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )		
	NR	AMPs	PAMPs-g-NR
N-H stretching/O-H stretching	3428	3436	3427
C – H stretching			
CH <sub>3</sub>	2961	-	2961
CH <sub>2</sub>	2927 , 2854	-	2927 , 2854
C – H bending			
CH <sub>3</sub>	1376	-	1376
CH <sub>2</sub>	1448	-	1448
C – C stretching	1662	-	1661
C – H wagging	836	-	835
Combination N-H stretching, Combination O-H stretching	-	2095	2176
Secondary amide C=O stretching	-	1639	overlab
Secondary amide N-H bending, C-N stretching	-	1552	1558
SO <sub>2</sub> asymmetric stretching	-	1246	1247
SO <sub>2</sub> symmetric stretching	-	1195	1199
S=O stretching	-	1055	1055

รูป 4.3 แสดง <sup>1</sup>H NMR สเปกตรัมของสารตั้งต้น NR และ AMPs และสารผลิตภัณฑ์ PAMPs-g-NR เมื่อใช้ CDCl<sub>3</sub> และ D<sub>2</sub>O เป็นตัวทำละลาย โดย <sup>1</sup>H NMR สเปกตรัมของ PAMPs-g-NR (รูป 4.3 (C)) พบการปรากฏสัญญาณทั้งในส่วนของยางธรรมชาติ และ PAMPs โดยพบการปรากฏสัญญาณของโปรตอนที่ติดกับพันธะคู่ (=CH) ในหน่วยของไอโซพรีน ที่ตำแหน่ง 5.12 ppm (a) สัญญาณของ CH<sub>2</sub> และ CH<sub>3</sub> ของไอโซพรีน ที่ตำแหน่ง 2.15 ppm (b) และ 1.67 ppm (c) และสัญญาณที่ตำแหน่ง 1.58 ppm (d) ซึ่งแสดงถึงโปรตอนของ CH<sub>3</sub> ของ PAMPs



รูป 4.3  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของ (A) 2-อะไมโนไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิคแอซิดมอนอเมอร์ (AMPs) (B) ยางธรรมชาติ (NR) และ (C) พอลิอะไมโนไครลามิโด ซัลโฟนิค แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ (PAMPs-g-NR)

#### 4.2.2 ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อการเตรียมพอลิอะไมโนไครลามิโด ซัลโฟนิคแอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ

##### 1) ผลของชนิดของสารริเริ่มปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยากีวกราฟโคพอลิเมอร์แซนชัน

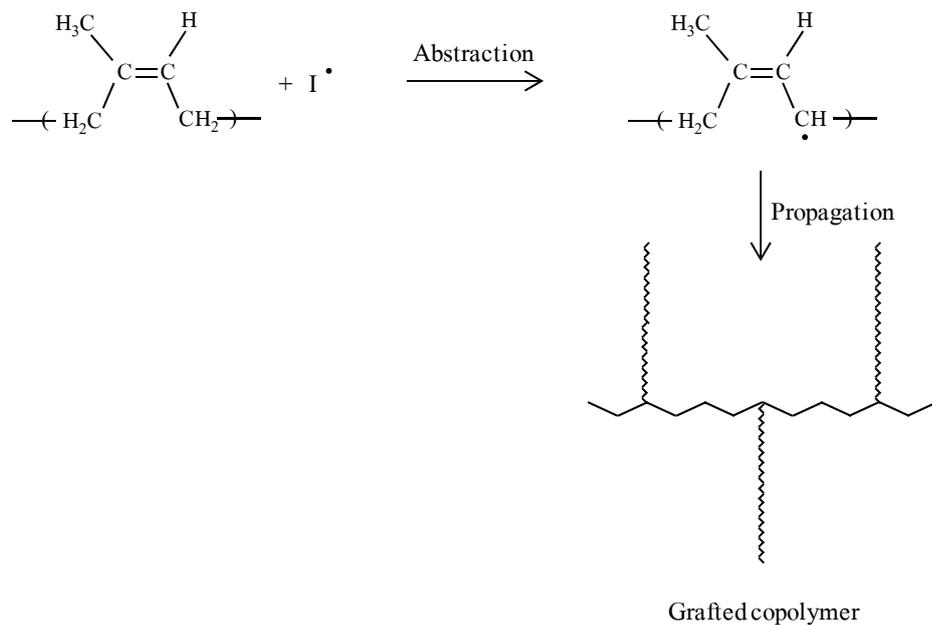
ศึกษาผลของชนิดของสารริเริ่มปฏิกิริยา 3 ชนิด คือ โพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) โพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต/โซเดียมไทโอซัลเฟต ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) และคูมินไฮโดรเพอร์ออกไซด์/เตตระเอทิลีนเพนทามีน (CHPO/TEPA) ต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากีวกราฟโคพอลิเมอร์แซนชันของ APMs กับ HANR latex เมื่อใช้ AMPS ความเข้มข้น 50% by mole of rubber โดยมีโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตเป็นสารปรับความเป็นกรดเป็นด่าง ที่อุณหภูมิ  $50^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากผลการทดลองพบว่าแม้ว่าสารริเริ่มปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดจะเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบดึงโปรตอน (Abstraction) ที่ตำแหน่งแอลลิลิก (Allylic) ของไอโซพรีนเกิดเป็นยางธรรมชาติกีวกราฟโคพอลิเมอร์แซนชันเหมือนกัน (รูป 4.4) แต่การใช้  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ซึ่งเป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาแบบเรดิคัลเพียงตัวเดียว พบว่าช่วยให้ปฏิกิริยากีวกราฟโคพอลิเมอร์แซนชันของ APMs ลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติดีกว่าการใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาแบบบริดจิ้ง ทั้งการใช้  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  และ CHPO/TEPA (ตาราง 4.2) ซึ่งต่างจากงานวิจัยของ K. Teeranuch [20] ที่พบว่าสารริเริ่มปฏิกิริยาแบบบริดจิ้ง ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) ให้ประสิทธิภาพในการเตรียมกีวกราฟโคพอลิเมอร์แซนชันดีกว่าการใช้  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  เพียงตัวเดียว อย่างไรก็ตามงานวิจัยของ K. Teeranuch เป็นการกีวกราฟเมทิลเมทาคริเลตซึ่งเป็นมอนอเมอร์แบบไฮโดรโฟบิกลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติ ในขณะที่ APMs เป็นมอนอเมอร์แบบไฮโดรฟิลิก

และจากงานวิจัยของ P.C. Oliveira et.al [19] ที่ใช้ CHPO/TEPA เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาในการกราฟไตเมททิลอะมิโนเอททิลเมททิลเมทาคริเลตซึ่งเป็นมอนอเมอร์แบบไฮโดรฟิลิก และเมททิลเมทาคริเลตซึ่งเป็นมอนอเมอร์แบบไฮโดรโฟบิกลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติ พบว่ากราฟไตของมอนอเมอร์แบบไฮโดรโฟบิกบนโครงสร้างของยางธรรมชาติจะมีปริมาณมากกว่ากราฟไตของมอนอเมอร์แบบไฮโดรฟิลิกเมื่อใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์

การเกิดปฏิกิริยากราฟไตโพลีเมอร์โดยอาศัยตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางเคมีแบบดึงโปรตอนดังแสดงในรูป

4.4



รูป 4.4 การเกิดปฏิกิริยาแบบดึงโปรตอน (Abstraction reaction) และการเกิดกราฟไตในตำแหน่งที่ไฮโดรเจนหลุดออก (Labile hydrogen)

ตาราง 4.2 Grafting content (%) และ Yield (%) ที่ได้รับจากการทำปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติ (HANR latex) กับ AMPs เมื่อใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาต่างชนิดกัน ที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตัวอย่าง	สารริเริ่มปฏิกิริยา	Grafting content (%)	Yield (%)
1	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	18.0 ± 0.9	36
2	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> /Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.3 ± 0.2	27
3	CHPO/TEPA	5.5 ± 0.4	11

## 2) ผลของชนิดของสารปรับความเป็นกรดเป็นด่างต่อการเกิดปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน

ศึกษาผลของชนิดของสารปรับความเป็นกรดเป็นด่าง 2 ชนิด คือ โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต ( $\text{NaHCO}_3$ ) และ โซเดียมฟอสเฟต ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) ต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันของ APMs กับ HANR latex เมื่อใช้ AMPS ความเข้มข้น 50% by mole of rubber โดยมี  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ  $50^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่าเมื่อปรับสถานะในการเกิดปฏิกิริยาให้มีค่า pH ประมาณ 10 โดยใช้เบสต่างชนิดกันพบว่าชิ้นงานที่ได้มีลักษณะทางกายภาพคล้ายกัน แต่อย่างที่เตรียมโดยการใส่  $\text{NaHCO}_3$  จะจับตัวยากกว่า เมื่อวิเคราะห์ปริมาณ AMPs ที่กรีฟลงบนยางธรรมชาติ พบว่าการใช้  $\text{NaHCO}_3$  เป็นสารปรับความเป็นกรดเป็นด่างช่วยให้ AMPs สามารถเกิดปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติได้ ในขณะที่การใช้  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ไม่ช่วยในการเกิดปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน ปริมาณ AMPs ที่กรีฟลงบนยางธรรมชาติ (Grafting content (%)) และปริมาณกรีฟโคพอลิเมอร์ที่ได้รับเทียบกับปริมาณมอนอเมอร์ตั้งต้น (Yield (%)) เมื่อเลือกใช้สารปรับความเป็นกรดเป็นด่าง 2 ชนิด ดังแสดงในตาราง 4.3

\* นอกจากสารปรับความเป็นกรดเป็นด่าง 2 ชนิดนี้แล้ว ยังได้ทดลองใช้  $\text{NH}_4\text{OH}$  และ  $\text{NaOH}$  แต่พบว่าสารทั้ง 2 ส่งผลให้ยางมีสีเข้ม มีลักษณะแข็ง ไม่ยืดหยุ่น จึงเลือกที่จะไม่ทำการวิเคราะห์ต่อ

**ตาราง 4.3** Grafting content (%) และ Yield (%) ที่ได้รับจากการทำปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติ (HANR latex) กับ AMPs เมื่อใช้สารปรับความเป็นกรดเป็นด่างต่างชนิดกัน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ  $50^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตัวอย่าง	สารปรับความเป็นกรดเป็นด่างต่าง	Grafting content (%)	Yield (%)
1	$\text{NaHCO}_3$	$18.0 \pm 0.9$	36
4	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	$0.0 \pm 0.0$	0

## 3) ผลของอุณหภูมิ และเวลาต่อการเกิดปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน

ศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันของ APMs กับ HANR latex เมื่อใช้ AMPS ความเข้มข้น 50% by mole of rubber โดยมี  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา และ  $\text{NaHCO}_3$  เป็นสารปรับความเป็นกรดเป็นด่าง ที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 และ  $60^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

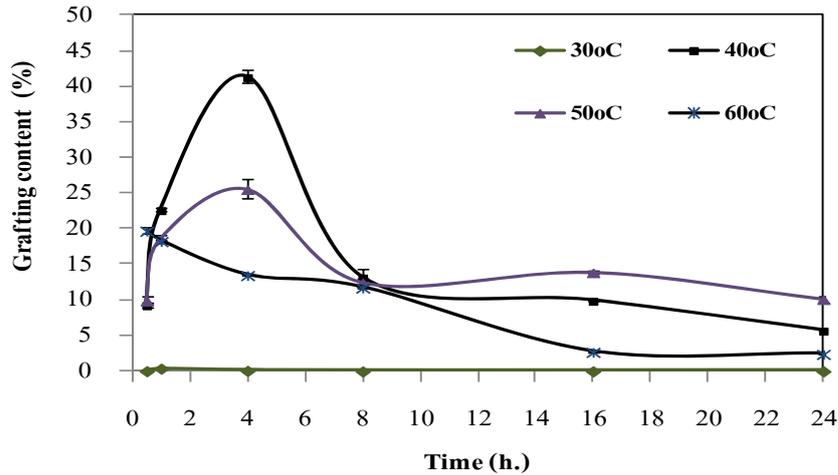
จากผลการทดลองพบว่าการทำปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันที่อุณหภูมิ  $30^\circ\text{C}$  APMs สามารถกรีฟลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติได้น้อยมาก ( $0.1\%$  grafting) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากที่อุณหภูมิต่ำ  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  แตกตัวได้น้อย ทำให้ปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดขึ้นได้น้อย และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น  $40^\circ\text{C}$  พบว่าปริมาณกรีฟโคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

แตกตัวได้ดีขึ้น จำนวนของเรดิคัลบนโครงสร้างของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น ส่งผลให้การแผ่โซ่ (propagation) ของ PAMPs เพิ่มขึ้น นอกจากนี้อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นยังช่วยเพิ่มการเคลื่อนไหวของ AMPs มอนอเมอร์ และสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ ทั้งยังเพิ่มโอกาสในการเคลื่อนที่ของมอนอเมอร์เข้าหาเรดิคัลบนสายโซ่ของยางธรรมชาติ อย่างไรก็ตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มากเกินไป (50 - 60 °C) กลับส่งผลให้การกร้าฟลดลง ทั้งนี้ อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นอาจเพิ่มโอกาสในการสิ้นสุดโซ่ (Termination) ของ PAMPs ส่งผลให้ปริมาณกร้าฟโคพอลิเมอร์มีปริมาณลดลง [22] (ตาราง 4.4)

รูป 4.5 แสดงผลของเวลาต่อการเกิดปฏิกิริยากร้าฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน พบว่าที่อุณหภูมิ 30°C ทุกช่วงเวลาที่ทำการทดลองพบกร้าฟโคพอลิเมอร์ของ PAMPs บนโครงสร้างของยางธรรมชาตินี้้อยมาก (0.04 – 0.1% grafting) และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 40 °C และ 50°C พบว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น (30 นาที – 4 ชั่วโมง) เปรียบเทียบการเกิดกร้าฟโคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น โดยพบกร้าฟโคพอลิเมอร์สูงสุดเมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง แต่เวลาในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นมากกว่า 4 ชั่วโมงกลับสังเกตเห็นการลดลงของกร้าฟโคพอลิเมอร์ ในขณะที่การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น (60°C) พบว่าปฏิกิริยากร้าฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดขึ้นได้ดีที่สุดเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 30 นาที จากนั้นจึงพบการลดลงของกร้าฟโคพอลิเมอร์ เช่นเดียวกับการทดลองที่อุณหภูมิอื่น ซึ่งจากผลการทดลองอาจกล่าวได้ว่าการทำปฏิกิริยากร้าฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน ของ AMPs ลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติโดยมี  $K_2S_2O_8$  เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา และ  $NaHCO_3$  เป็นสารปรับความเป็นกรดเป็นด่าง พบว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ให้ปริมาณกร้าฟโคพอลิเมอร์สูงสุด

ตาราง 4.4 Grafting content (%) และ Yield (%) ที่ได้รับจากการทำปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติ (HANR latex) กับ AMPs เมื่อใช้  $NaHCO_3$  เป็นสารปรับความเป็นกรดเป็นด่าง ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ กันเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตัวอย่าง	อุณหภูมิ (°C)	Grafting content (%)	Yield (%)
5	30	0.1 ± 0.0	0.2
6	40	41.3 ± 0.9	83
1	50	25.6 ± 1.4	51
7	60	10.0 ± 0.5	20



รูป 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การเกิดกราฟโคพอลิเมอร์กับเวลาเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่างๆ กัน

#### 4) ผลของปริมาณของ AMPs ต่อการเกิดปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน

ศึกษาผลของปริมาณของ AMPs ต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันของ APMs กับ HANR latex เมื่อใช้ AMPs ความเข้มข้น 30-100% by mole of rubber โดยมี  $K_2S_2O_8$  เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา และ  $NaHCO_3$  เป็นสารปรับความเป็นกรดเป็นด่าง ที่อุณหภูมิ  $40^\circ C$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้ AMPs ในปริมาณ 30 และ 50 phr สารละลาย AMPs สามารถเข้ากันได้เป็นเนื้อเดียวกับน้ำยางธรรมชาติ ในขณะที่การใช้ AMPs ในปริมาณ 80 และ 100 phr จะสังเกตเห็นการแยกชั้นของสารละลาย AMPs และน้ำยางธรรมชาติ และเมื่อทำการวิเคราะห์ปริมาณกราฟที่เกิดขึ้นพบว่า AMPs ที่กราฟลงบนยางธรรมชาติ (Grafting content) มีปริมาณเพิ่มขึ้น ตามปริมาณ AMPs ที่เพิ่มขึ้น แต่ปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ที่ได้รับเทียบกับปริมาณมอนอเมอร์ตั้งต้น (Yield) พบว่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ AMPs ที่เพิ่มขึ้น (จาก 30 เป็น 50 phr) เนื่องจากมีมอนอเมอร์ที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้เพิ่มขึ้น แต่การใช้ AMPs ที่มากเกินไป (80 และ 100 phr) ปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ที่ได้รับเทียบกับปริมาณมอนอเมอร์ตั้งต้นพบว่ามีค่าลดลงคือ 67% และ 63% ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากข้อจำกัดในเรื่องความเข้ากันได้ของสารละลาย AMPs และน้ำยางธรรมชาติ (ตาราง 4.5)

ตาราง 4.5 Grafting content (%) และ Yield (%) ที่ได้รับจากการทำปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติ (HANR latex) กับ AMPs เมื่อใช้ AMPs ปริมาณต่างๆ กัน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ  $40^\circ C$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตัวอย่าง	AMPs (phr)	Grafting content (%)	Yield (%)
8	30	$10.1 \pm 0.2$	34
6	50	$41.3 \pm 0.9$	83
9	80	$53.9 \pm 1.2$	67
10	100	$63.0 \pm 2.7$	63

จากตาราง 4.5 จะเห็นว่าสถานะที่ใช้ในการทดลองสามารถเตรียมยางกราฟโคพอลิเมอร์ได้สูงถึง 63% อย่างไรก็ตามเนื่องจาก PAMPs เป็นพอลิเมอร์ที่ชอบน้ำ ส่งผลให้ยางกราฟโคพอลิเมอร์ชอบน้ำมากขึ้นตามปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น ทำให้การจับตัวภายใน non-solvent (ทั้งอะซิโตน และเอทานอล) เป็นไปได้ยาก (รูป 3.1) ปริมาณเนื้อยางกราฟโคพอลิเมอร์หลังทำให้บริสุทธิ์ (จากการล้างด้วยน้ำกลั่นจำนวนหลายๆ ครั้งเพื่อกำจัดโซโม่พอลิเมอร์) พบว่าเหลือน้อยมาก ซึ่งแม้ว่าการใช้เอทานอลในการจับตัวจะช่วยให้เนื้อยางจับตัวได้ง่ายกว่าอะซิโตนเล็กน้อย แต่ยางคัดแปร (ที่เปอร์เซ็นต์กราฟมากกว่า 40%) ยังคงสูญเสียไปในขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์ค่อนข้างมาก

การทดลองในส่วนต่อไปซึ่งเป็นการประยุกต์ใช้ในการจับโลหะหนัก จึงมีการศึกษา ดังนี้

1. เตรียมยางกราฟโคพอลิเมอร์ที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์อยู่ระหว่าง 15% - 40%
2. เตรียมชิ้นงานใน 2 รูปแบบคือแบบจับตัวด้วย non-solvent และแบบที่เตรียมให้อยู่ในรูปโฟมยาง (ดังแสดงในรูป 3.1 และ 3.1)

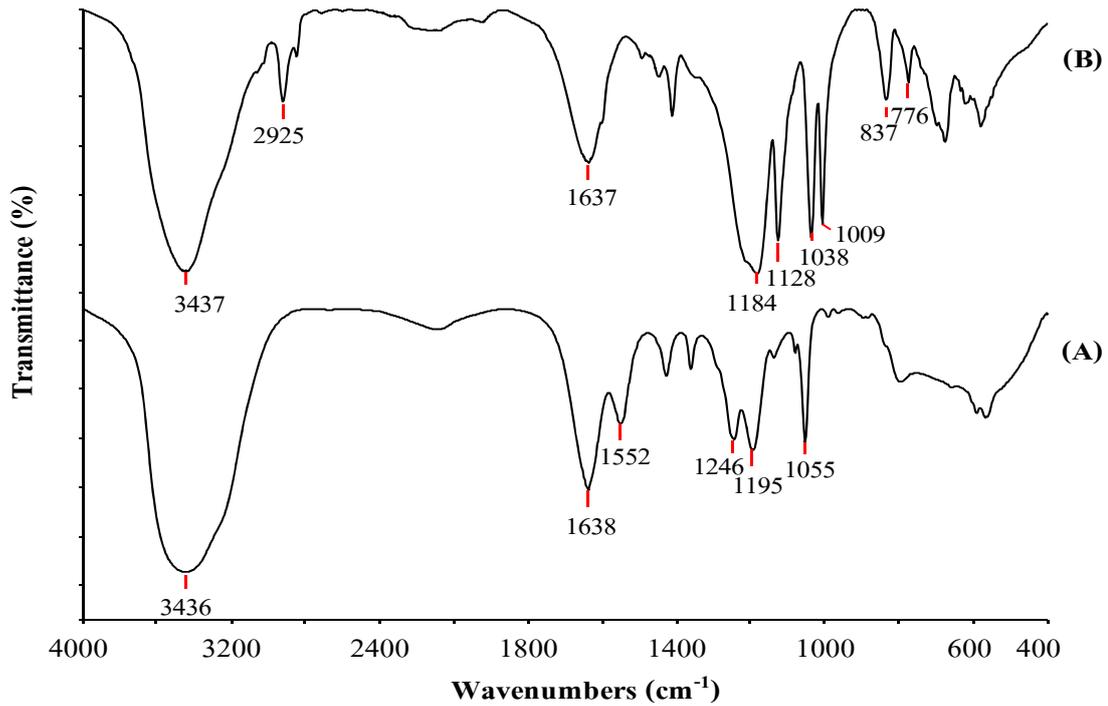
ซึ่งการเตรียมในรูปแบบโฟมยางเพื่อต้องการจะศึกษาว่ารูปแบบโฟมยางจะช่วยลดการสูญเสียเนื้อยางในขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์ได้หรือไม่ และการเกิดการเชื่อมขวาง (Crosslink) จะมีผลกระทบอย่างไรต่อการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนัก

#### 4.3 การจับโลหะหนักในสารละลาย

##### 4.3.1 เรซินสำหรับจับโลหะหนักทางการค้า

ทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของเรซินสำหรับจับโลหะทางการค้ายี่ห้อ Mazuma resin เทียบกับ AMPs มอนอเมอร์ พบการปรากฏสัญญาณการดูดกลืนแสงคล้ายกัน โดยพบสัญญาณการดูดกลืนแสงของหมู่ -OH group และ -NH group ที่ตำแหน่ง  $3100-3500\text{ cm}^{-1}$  สัญญาณของ S=O stretching ที่ตำแหน่ง  $1038\text{ cm}^{-1}$  และ  $1055\text{ cm}^{-1}$  สัญญาณของ  $\text{SO}_2$  asymmetric stretching ที่ตำแหน่ง  $1184\text{ cm}^{-1}$  และ  $1246\text{ cm}^{-1}$  และสัญญาณของ  $\text{SO}_2$  symmetric stretching ที่ตำแหน่ง  $1128\text{ cm}^{-1}$  และ  $1195\text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ จึงอาจกล่าวในเบื้องต้นได้ว่าเรซินทางการค้ามีหมู่กรดซัลโฟนิกเป็นองค์ประกอบอยู่บนเรซิน อย่างไรก็ตามเรซินทางการค้าน่าจะมีหมู่ฟังก์ชันอื่นนอกจากหมู่กรดซัลโฟนิกเป็นองค์ประกอบ

FT- IR สเปกตรัมของ AMPs และเรซินทางการค้าดังแสดงในรูป 4.6



รูป 4.6 FT-IR สเปกตรัมของ (A) 2-อะคริลาไมโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิคแอซิดมอนอเมอร์ (AMPS) และ (B) เรซินทางการค้า (Mazuma resin)

#### 4.3.2 ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนัก

เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคตไอออน (Cation exchangers) มีได้ 2 รูป คือที่อยู่ในรูปของ  $H^+$  (Hydrogen form) และในรูปของ  $Na^+$  (Sodium form) ซึ่งเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคตไอออนจะสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนแคตไอออนได้ดีใน 2 กรณี คือแลกเปลี่ยนในสถานะที่สารละลายเป็นเบส หรือในสถานะที่อยู่ในรูปของเกลือโซเดียม [8]

งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาปัจจัยที่มีผลกระทบต่อการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนัก ทั้งยังคัดแปรที่อยู่ในรูปของ  $H^+$  และ  $Na^+$  ของยางที่จับตัวด้วย non-solvent และยางที่อยู่ในรูปโพลยาง ดังนี้

1. ยางกราฟโคพอลิเมอร์ (g1) (อยู่ในรูปของ  $H^+$ )
2. ยางกราฟโคพอลิเมอร์ที่มีการเปลี่ยนหมู่ซัลโฟนิคเป็นซัลโฟเนต (g2) (อยู่ในรูปของ  $Na^+$ )
3. โพลยางกราฟโคพอลิเมอร์ (g3) (อยู่ในรูปของ  $H^+$ ) และ
4. โพลยางกราฟโคพอลิเมอร์ที่มีการเปลี่ยนหมู่ซัลโฟนิคเป็นซัลโฟเนต (g4) (อยู่ในรูปของ  $Na^+$ )

รูป 4.7 แสดงรูปถ่ายชิ้นงานยางกราฟโคพอลิเมอร์ทั้ง 4 แบบ เรซินทางการค้า และยางธรรมชาติที่ใช้สำหรับเปรียบเทียบในการทดลองครั้งนี้ ซึ่งได้จากการทำให้แห้งของน้ำยางชั้นที่ใช้ในการเตรียมยางกราฟโคพอลิเมอร์ในงานวิจัยนี้

โดยปัจจัยที่ศึกษาในการทดลองครั้งนี้คือผลของปริมาณพอลิอะไครลาไมด์ ซัลโฟนิค แอซิดบนยางธรรมชาติ ผลของเวลาที่ใช้ในการจับไอออนของโลหะหนัก และผลของความเข้มข้นของไอออนโลหะหนักในสารละลาย

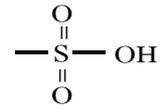
\*หมายเหตุ ในปีที่ 2 จะเป็นการศึกษาผลของความเป็นกรดเป็นด่าง อุณหภูมิ การนำกลับมาใช้ซ้ำ และการประยุกต์ใช้ในตัวอย่างน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม



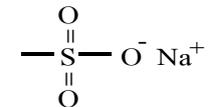
**Resin**



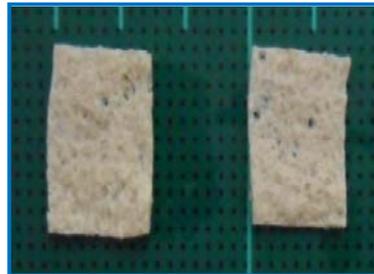
**g1 AMPS-g-NR**



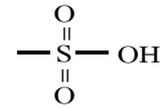
**g2 AMPS-g-NR**



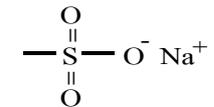
**NR**



**g3 AMPS-g-NR  
foam**



**g4 AMPS-g-NR  
foam**



รูป 4.7 รูปถ่ายชิ้นงานสำหรับทดสอบการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของโลหะหนักในสารละลาย

**1) ค่าความจุของเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคตไอออน (Cation exchange capacity)**

ค่าความจุจำเพาะของเรซินทางทฤษฎีจะเป็นการหาจำนวนหมู่ฟังก์ชันของกรด (เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคตไอออน) และเบส (เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแอนไอออน) ที่มีอยู่ใน 1 กรัมของเรซินที่แห้ง ในขณะที่การหาค่าความจุจำเพาะของเรซินทางปฏิบัติคือการหาจำนวนหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ในสถานะที่ทำการทดลองจริง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาค่าความจุจำเพาะของเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคตไอออน โดยการนำยางกราฟโคพอลิเมอร์ และเรซินทางการค้ามาแช่ในสารละลาย  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  เพื่อทำการเปลี่ยนเรซิน และสารตัวอย่างทั้งหมดให้อยู่ในรูปของ  $\text{Na}^+$  นำสารละลายซึ่งมี  $\text{H}^+$  ที่ถูกทำให้หลุดออกมา มาไตเตรตร่วมกับสารละลาย  $\text{NaOH}$  นำผลการทดลองที่ได้ไปคำนวณหาค่าจำนวนมิลลิกรัมสมมูลของ  $\text{H}^+$  หรือความจุจำเพาะของเรซิน [8] ผลการทดลองดังแสดงในตาราง 4.6

ตาราง 4.6 ค่าความจุจำเพาะของยางกราฟโคพอลิเมอร์ที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ต่างๆ กัน และเรซินทางการค้า

Adsorbents		ค่าความจุจำเพาะ (มิลลิกรัมสมมูลต่อ 1 กรัมของเรซินที่แห้ง)
AMPS-g-NR	15% grafting	0.020 ± 0.000
	25% grafting	0.045 ± 0.007
	40% grafting	0.101 ± 0.001
เรซินทางการค้า		0.500 ± 0.000

จากผลการทดลองพบว่าค่าความจุจำเพาะเพิ่มขึ้นตามปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติกราฟโคพอลิเมอร์ (40% grafting) กับเรซินทางการค้า พบว่าเรซินทางการค้ามีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ 5 เท่าเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติกราฟโคพอลิเมอร์ในน้ำหนักที่เท่ากัน ซึ่งผลดังกล่าวอาจเนื่องมาจากน้ำหนักโมเลกุลที่สูงของยางธรรมชาติ ทำให้ยางกราฟโคพอลิเมอร์ 1 กรัมมีส่วนที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ ( $-SO_3H$ ) น้อยกว่าเมื่อเทียบกับเรซินทางการค้าในน้ำหนักที่เท่ากัน

## 2) ผลของปริมาณพอลิอะไครลามิโด ซัลโฟนิค แอซิดบนยางธรรมชาติ

ศึกษาผลของปริมาณพอลิอะไครลามิโด ซัลโฟนิคแอซิดที่กราฟลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติ (g1 – g4) ที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ต่างกัน 3 ค่าดังนี้ 15%, 25% และ 40% grafting ต่อความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของโลหะ  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  และ  $Cr^{3+}$  ในสถานะความเข้มข้นของโลหะหนัก 100 ppm ปริมาตร 25 mL ที่ pH 4 อุณหภูมิ  $30^{\circ}C$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยทำซ้ำจำนวน 6 ซ้ำทดสอบ

ตาราง 4.7 และรูป 4.7 แสดงปริมาณโลหะหนักที่ถูกจับโดยยางธรรมชาติดัดแปรที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ต่างกัน จากผลการทดลองจะเห็นว่าปริมาณโลหะหนักที่ถูกจับมีปริมาณเพิ่มขึ้นตามปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น และการเปลี่ยนหมู่กรดซัลโฟนิค (g1 และ g3) ให้อยู่ในรูปของ  $Na^+$  (g2 และ g4) พบว่าช่วยให้การแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของโลหะหนักดีขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากรูปของ  $Na^+$  สามารถหลุดออกเพื่อเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของโลหะหนักได้ดีกว่ารูปของ  $H^+$  โดยยางดัดแปรที่เตรียมได้สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับ  $Cd^{2+}$  ได้ดีที่สุด รองลงไปคือ  $Cu^{2+}$  และ  $Cr^{3+}$  ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก Cd มีน้ำหนักอะตอมที่สูงกว่า Cu และ Cr จึงถูกน้ำเข้าไปไฮเดรตได้น้อยกว่า ส่งผลให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซินเกิดได้ดีกว่า และแม้ว่าตามทฤษฎีการแลกเปลี่ยนไอออนที่กล่าวว่าไอออนของโลหะหนักที่มีประจุที่สูงกว่าจะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซินได้ดีกว่า แต่เนื่องจาก Cr มีน้ำหนักอะตอมน้อย

ที่สุด จึงถูกน้ำเข้าไปไฮเดรตได้มากที่สุด ส่งผลให้การแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซินเกิดได้ไม่คึก (Relative atomic mass Cd = 112.41, Cu = 63.546 และ Cr = 51.996)

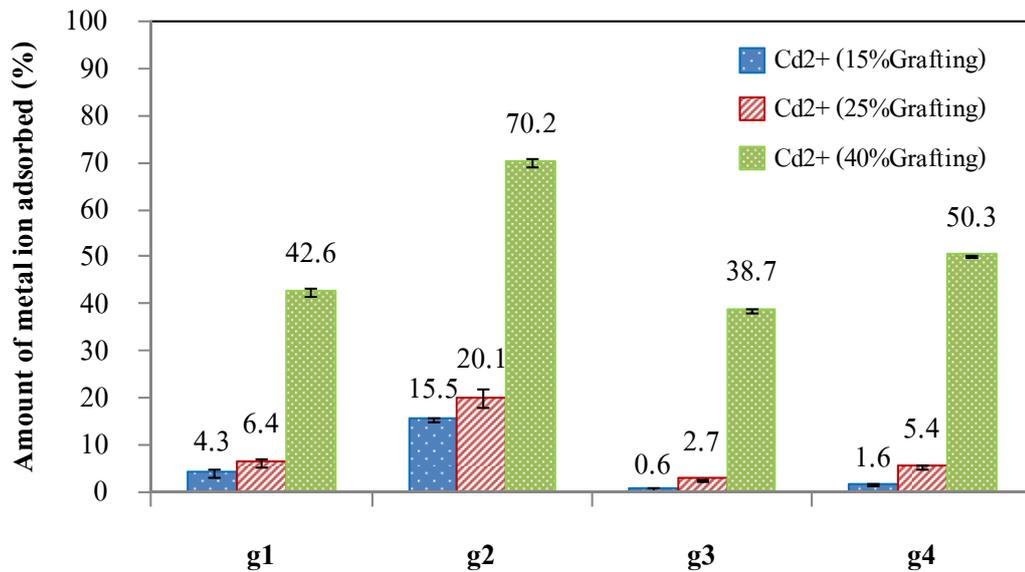
นอกจากนี้ยังพบว่าในปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ที่เท่ากัน (40% grafting) ยางดัดแปรที่อยู่ในรูปของ  $\text{Na}^+$  ที่ได้จากการจับตัวด้วย  $\text{non-solvent}$  (g2) มีการดูดซับ  $\text{Cd}^{2+}$  ได้ดีกว่ายางดัดแปรที่อยู่ในรูปโพลิม (g4) ซึ่งมีการเติมสารก่อให้เกิดการเชื่อมขวาง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก g2 ซึ่งไม่มีการเชื่อมขวาง สามารถขยายตัวในน้ำได้ดีกว่า g4 ซึ่งมีการเชื่อมขวาง ส่งผลให้  $\text{Cd}^{2+}$  ซึ่งมีขนาดใหญ่ (เนื่องจากน้ำหนักอะตอมที่สูง) สามารถเข้าไปในชั้นทดสอบ g2 ได้ดีกว่า g4 การแลกเปลี่ยนไอออนของ  $\text{Cd}^{2+}$  กับหมู่ซัลโฟเนตที่อยู่ภายใน g2 (รวมทั้ง  $\text{Cd}^{2+}$  ที่ไม่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนแต่อยู่ในช่องว่างของ g2) เกิดขึ้นได้ดีกว่าการแลกเปลี่ยนไอออนของ  $\text{Cd}^{2+}$  กับ g4 หรือการที่  $\text{Cd}^{2+}$  จะเข้าไปอยู่ในช่องว่างของ g4

ในขณะที่  $\text{Cu}^{2+}$  ซึ่งมีน้ำหนักอะตอมที่น้อยกว่า  $\text{Cd}^{2+}$  การแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักกับ g2 และ g4 พบว่าไม่แตกต่างกันมากนัก และ  $\text{Cr}^{3+}$  ซึ่งมีน้ำหนักอะตอมน้อยที่สุดพบว่าเกิดการดูดซับได้ดีใน g4 ซึ่งมีขนาดช่องว่างของชั้นงานที่เล็กกว่า g2 ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีที่กล่าวว่าที่เรซินที่มีการเชื่อมขวางมากจะพองตัวได้น้อย เหมาะกับไอออนที่มีน้ำหนักอะตอมต่ำ [8]

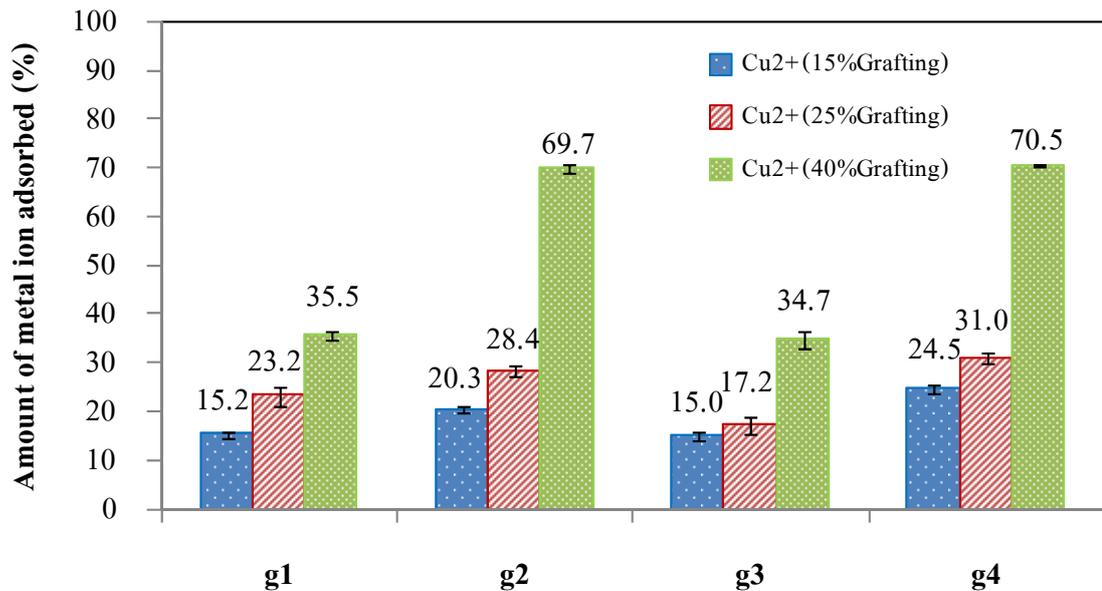
ตาราง 4.7 ปริมาณโลหะแคดเมียม ( $\text{Cd}^{2+}$ ) คอปเปอร์ ( $\text{Cu}^{2+}$ ) และ โครเมียม ( $\text{Cr}^{3+}$ ) ที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับยางดัดแปรที่ปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ต่างๆ

Adsorbents		Amount of metal ion adsorbed						
		Heavy metals	15% grafting		25% grafting		40% grafting	
			mg/g of adsorbent	%	mg/g of adsorbent	%	mg/g of adsorbent	%
g1	AMPS-g-NR $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{S}-\text{OH} \\    \\ \text{O} \end{array}$	$\text{Cd}^{2+}$	0.106 ± 0.023	4.26 ± 0.92	0.160 ± 0.021	6.41 ± 0.86	1.064 ± 0.020	42.58 ± 0.81
		$\text{Cu}^{2+}$	0.386 ± 0.011	15.22 ± 0.79	0.579 ± 0.049	23.18 ± 1.97	0.887 ± 0.022	35.46 ± 0.88
		$\text{Cr}^{3+}$	0.137 ± 0.027	5.49 ± 1.10	0.193 ± 0.024	7.71 ± 0.98	0.160 ± 0.012	6.41 ± 0.46
g2	AMPS-g-NR $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{S}-\text{O}^- \text{Na}^+ \\    \\ \text{O} \end{array}$	$\text{Cd}^{2+}$	0.387 ± 0.015	15.48 ± 0.62	0.502 ± 0.046	20.09 ± 1.83	1.754 ± 0.020	70.15 ± 0.80
		$\text{Cu}^{2+}$	0.507 ± 0.016	20.27 ± 0.65	0.710 ± 0.026	28.39 ± 1.05	1.743 ± 0.021	69.72 ± 0.85
		$\text{Cr}^{3+}$	0.262 ± 0.042	10.49 ± 1.69	0.292 ± 0.022	11.67 ± 0.90	0.630 ± 0.009	25.21 ± 0.37

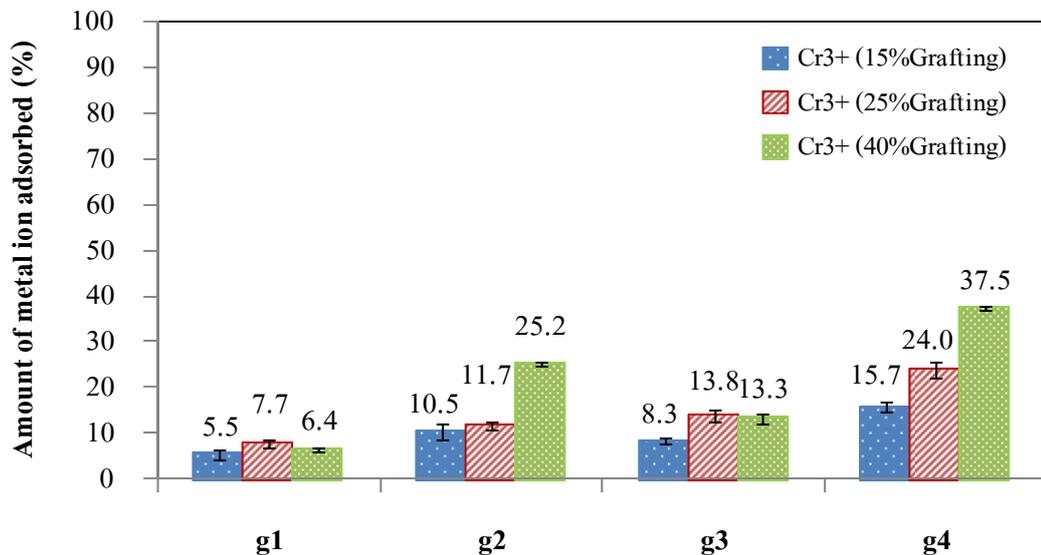
Adsorbents		Amount of metal ion adsorbed						
		Heavy metals	15% grafting		25% grafting		40% grafting	
			mg/g of adsorbent	%	mg/g of adsorbent	%	mg/g of adsorbent	%
g3	AMPS-g-NR foam $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---S---} \text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Cd <sup>2+</sup>	0.015 ± 0.006	0.61 ± 0.25	0.067 ± 0.006	2.68 ± 0.25	0.968 ± 0.010	38.71 ± 0.39
		Cu <sup>2+</sup>	0.374 ± 0.022	14.95 ± 0.87	0.430 ± 0.047	17.21 ± 1.88	0.866 ± 0.042	34.66 ± 1.66
		Cr <sup>3+</sup>	0.208 ± 0.016	8.33 ± 0.63	0.346 ± 0.028	13.83 ± 1.14	0.332 ± 0.030	13.29 ± 1.19
g4	AMPS-g-NR foam $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---S---} \text{O}^- \text{Na}^+ \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Cd <sup>2+</sup>	0.039 ± 0.007	1.58 ± 0.28	0.136 ± 0.009	5.44 ± 0.35	1.258 ± 0.004	50.34 ± 0.17
		Cu <sup>2+</sup>	0.614 ± 0.022	24.55 ± 0.86	0.775 ± 0.031	31.00 ± 1.24	1.762 ± 0.014	70.50 ± 0.557
		Cr <sup>3+</sup>	0.393 ± 0.026	15.70 ± 1.04	0.600 ± 0.046	23.98 ± 1.84	0.938 ± 0.013	37.53 ± 0.51



(a)



(b)



(c)

รูป 4.7 ร้อยละการจับไอออนของโลหะหนักกับยางดัดแปรที่มีเปอร์เซ็นต์กราฟโคพอลิเมอร์ (PAMPs) ต่างกัน เมื่อ (a)  $\text{Cd}^{2+}$  (b)  $\text{Cu}^{2+}$  และ (c)  $\text{Cr}^{3+}$

### 3) ผลของเวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน

ศึกษาผลของเวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของโลหะ  $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Cr}^{3+}$  ของยางธรรมชาติดัดแปร (g1 – g4) ที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ 40% ในสถานะความเข้มข้นของโลหะหนัก 100 ppm ปริมาตร 25 mL ที่ pH 4 อุณหภูมิ 30°C เทียบกับเรซินทางการค้า และยางธรรมชาติ โดยการทดลองในส่วนนี้ขึ้นทดสอบทั้งหมดจะถูกแช่ให้อิ่มตัวในน้ำกลั่นเป็นเวลา 48 ชั่วโมง ก่อนนำมาแช่ในสารละลายโลหะหนักเป็นเวลา 30 นาที 1 ชั่วโมง และ 2 ชั่วโมง ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าเรซินทางการค้ามีค่าการ

จับโลหะหนักก่อนข้างคองที่ตั้งแต่ 30 นาทีแรก ในขณะที่ยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติดัดแปรเริ่มมีค่าการจับคองที่ประมาณ 1 ชั่วโมง (ตาราง 4.8 และรูป 4.8)

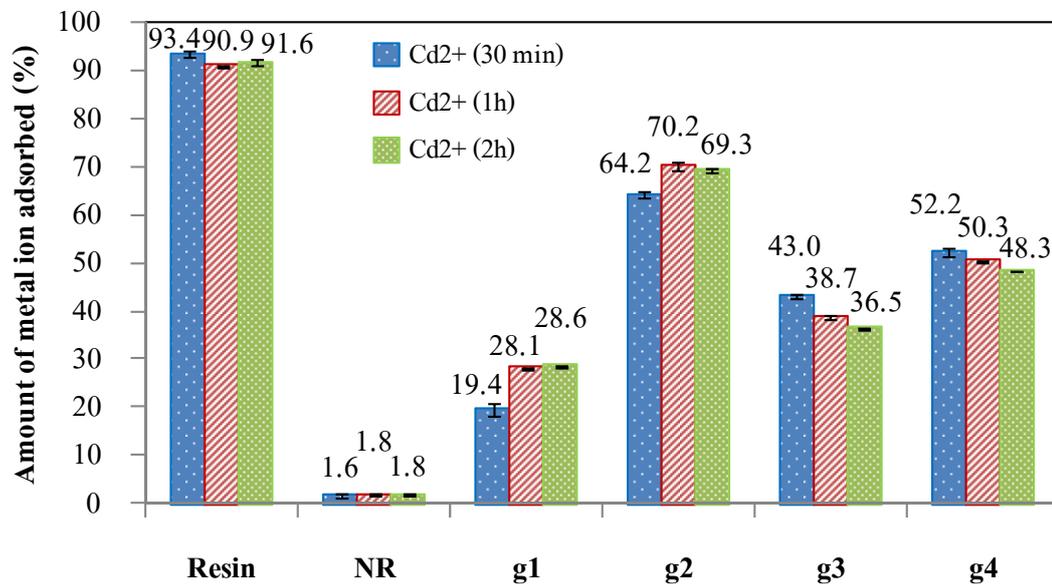
นอกจากนี้จากผลการทดลองยังพบว่าเรซินทางการค้ามีการแลกเปลี่ยนไอออนกับ  $Cd^{2+}$  ได้ดีที่สุด รองลงไปคือ  $Cu^{2+}$  และ  $Cr^{3+}$  ตามลำดับ โดยในการแลกเปลี่ยนไอออนกับ  $Cd^{2+}$  พบว่าเรซินทางการค้ามีค่าการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดีกว่า g2 ประมาณ 1.3 เท่า มีค่าการแลกเปลี่ยนไอออนกับ  $Cu^{2+}$  ใกล้เคียงกับ g2 และมีค่าการแลกเปลี่ยนไอออนกับ  $Cr^{3+}$  ดีกว่า g2 ประมาณ 2.3 เท่า ในขณะที่ค่าความจุจำเพาะหรือปริมาณหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้อ่อนน้ำหนักเรซินแห้ง 1 กรัมของเรซินทางการค้ามีค่ามากกว่ายางธรรมชาติดัดแปร (40% grafting) ถึง 5 เท่า

รูป 4.9 แสดงผลของเวลาที่เพิ่มขึ้น (24 ชั่วโมง) ต่อการแลกเปลี่ยนไอออนของ  $Cd^{2+}$  จากผลการทดลองพบว่าเมื่อแช่ขึ้นทดสอบในสารละลายโลหะหนักเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เรซินทางการค้ามีการจับเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่ยางดัดแปรทุกตัวมีค่าการจับลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากเรซินทางการค้าที่ใช้มีลักษณะเป็นเม็ดขนาดเล็ก ใช้เวลาในการบวมตัวน้อย มีพื้นที่ภายในเม็ดน้อย ในขณะที่ยางธรรมชาติดัดแปรซึ่งเป็นขึ้นทดสอบขนาดใหญ่ เมื่อขึ้นทดสอบบวมตัวส่งผลให้มีช่องว่างภายในมากกว่าเรซินทางการค้า ค่าการดูดจับช่วงแรก (30 นาที - 2 ชั่วโมง) ซึ่งวัดจากปริมาณโลหะหนักที่เหลืออยู่ในสารละลายลบออกจากปริมาณโลหะหนักเริ่มต้น อาจหมายรวมถึง  $Cd^{2+}$  ทั้งที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับหมู่ซัลโฟนิค หรือซัลโฟเนตที่ติดอยู่บนโครงสร้างของยางธรรมชาติ และ  $Cd^{2+}$  ที่อยู่ในช่องว่างของยางธรรมชาติดัดแปร จึงพบว่ามีค่าสูงกว่าค่าความจุจำเพาะของยางดัดแปร และการแช่ขึ้นงานที่นานเกิดไป (24 ชั่วโมง) นอกจากจะทำให้เกิดการหลุดออก (Desorption) ของการแลกเปลี่ยนไอออนแล้ว อาจทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของ  $Cd^{2+}$  ที่ไม่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนและอยู่ในช่องว่างของยางธรรมชาติดัดแปรออกสู่สารละลายภายนอก เนื่องจากการปรับสมดุลของไอออน ทำให้ปริมาณโลหะหนักในสารละลายที่วัดได้มีค่าสูงกว่าเมื่อแช่ขึ้นงานในเวลาที่สั้นกว่า (มีค่าการจับน้อยกว่า) และยางธรรมชาติดัดแปรทั้ง 4 รูปแบบซึ่งมีปริมาณกราฟิโพลีเมอร์เท่ากัน พบว่าค่าร้อยละการจับที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกัน (ประมาณ 10-12%) ทั้งนี้ยางธรรมชาติที่ไม่ดัดแปรพบว่ามีค่าการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่ายางธรรมชาติดัดแปร อาจเนื่องมาจากการบวมตัวที่น้อยกว่าของยางธรรมชาติเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติดัดแปรที่มีหมู่ไฮโดรฟิลิกบนสายโซ่โมเลกุล ส่งผลให้มี  $Cd^{2+}$  ในช่องว่างของขึ้นงานที่น้อยกว่า ทั้งยังไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่ช่วยให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน ค่าร้อยละการดูดจับที่คำนวณได้จึงมีค่าน้อยมาก (ประมาณ 1-2%)

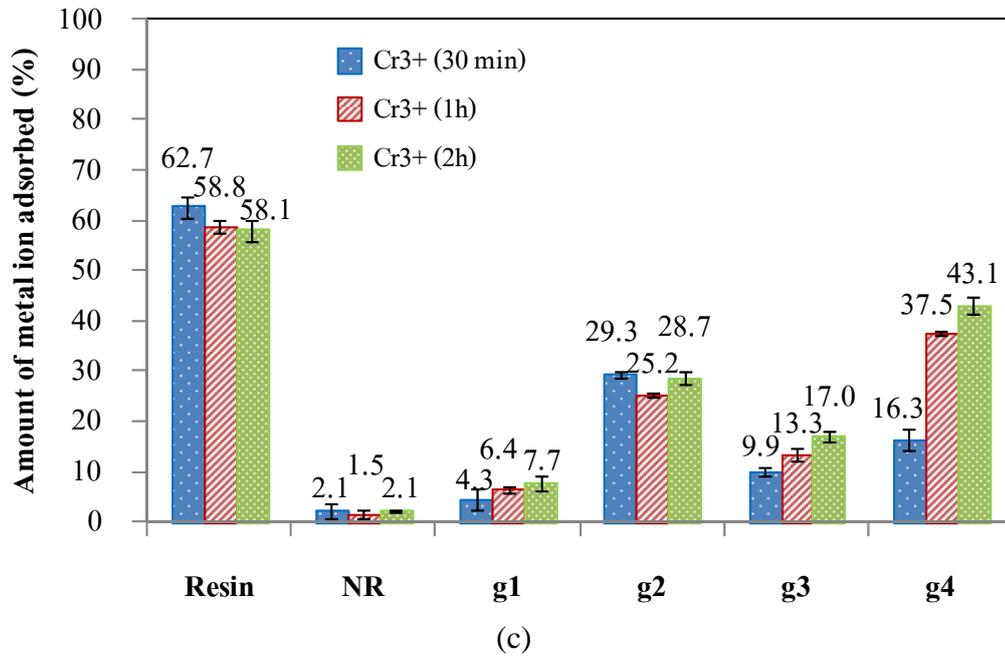
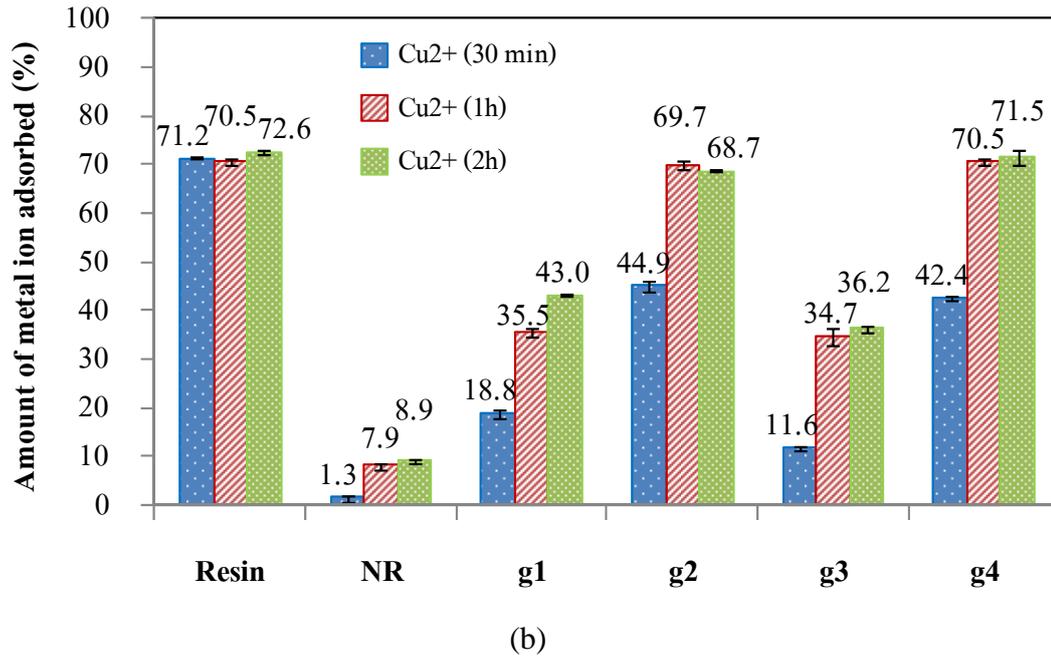
ตาราง 4.8 ปริมาณโลหะแคดเมียม ( $\text{Cd}^{2+}$ ) คอปเปอร์ ( $\text{Cu}^{2+}$ ) และโครเมียม ( $\text{Cr}^{3+}$ ) ที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับตัวจับ (Adsorbents) ที่เวลาต่างๆ กัน

Adsorbents		Amount of metal ion adsorbed						
		Heavy metals	30 min.		1 h		2h	
			mg/g of adsorbent	%	mg/g of adsorbent	%	mg/g of adsorbent	%
เรซินทางการค้า		$\text{Cd}^{2+}$	$2.335 \pm 0.020$	$93.41 \pm 0.78$	$2.271 \pm 0.005$	$90.86 \pm 0.20$	$2.291 \pm 0.015$	$91.62 \pm 0.58$
		$\text{Cu}^{2+}$	$1.779 \pm 0.017$	$71.15 \pm 0.67$	$1.762 \pm 0.018$	$70.50 \pm 0.74$	$1.815 \pm 0.012$	$72.59 \pm 0.48$
		$\text{Cr}^{3+}$	$1.567 \pm 0.054$	$62.69 \pm 2.16$	$1.469 \pm 0.030$	$58.75 \pm 1.19$	$1.451 \pm 0.052$	$58.06 \pm 2.07$
NR		$\text{Cd}^{2+}$	$0.040 \pm 0.010$	$1.60 \pm 0.38$	$0.046 \pm 0.003$	$1.85 \pm 0.13$	$0.045 \pm 0.004$	$1.80 \pm 0.17$
		$\text{Cu}^{2+}$	$0.034 \pm 0.017$	$1.34 \pm 0.70$	$0.198 \pm 0.012$	$7.92 \pm 0.48$	$0.222 \pm 0.012$	$8.88 \pm 0.48$
		$\text{Cr}^{3+}$	$0.052 \pm 0.038$	$2.08 \pm 1.39$	$0.038 \pm 0.024$	$1.52 \pm 0.98$	$0.054 \pm 0.004$	$2.15 \pm 0.15$
g1	AMPS-g-NR $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{---S---OH} \\    \\ \text{O} \end{array}$	$\text{Cd}^{2+}$	$0.484 \pm 0.034$	$19.37 \pm 1.35$	$0.702 \pm 0.008$	$28.09 \pm 0.30$	$0.714 \pm 0.008$	$28.55 \pm 0.31$
		$\text{Cu}^{2+}$	$0.470 \pm 0.024$	$18.81 \pm 0.95$	$0.887 \pm 0.022$	$35.46 \pm 0.88$	$1.08 \pm 0.01$	$43.02 \pm 0.26$
		$\text{Cr}^{3+}$	$0.108 \pm 0.052$	$4.34 \pm 2.07$	$0.160 \pm 0.012$	$6.41 \pm 0.46$	$0.193 \pm 0.036$	$7.71 \pm 1.44$
g2	AMPS-g-NR $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{---S---O}^- \text{Na}^+ \\    \\ \text{O} \end{array}$	$\text{Cd}^{2+}$	$1.606 \pm 0.014$	$64.24 \pm 0.55$	$1.754 \pm 0.020$	$70.15 \pm 0.80$	$1.803 \pm 0.016$	$69.26 \pm 0.49$
		$\text{Cu}^{2+}$	$1.123 \pm 0.025$	$44.92 \pm 1.00$	$1.743 \pm 0.021$	$69.72 \pm 0.85$	$1.717 \pm 0.005$	$68.67 \pm 0.19$
		$\text{Cr}^{3+}$	$0.732 \pm 0.020$	$29.28 \pm 0.81$	$0.630 \pm 0.009$	$25.21 \pm 0.37$	$0.717 \pm 0.033$	$28.70 \pm 1.33$

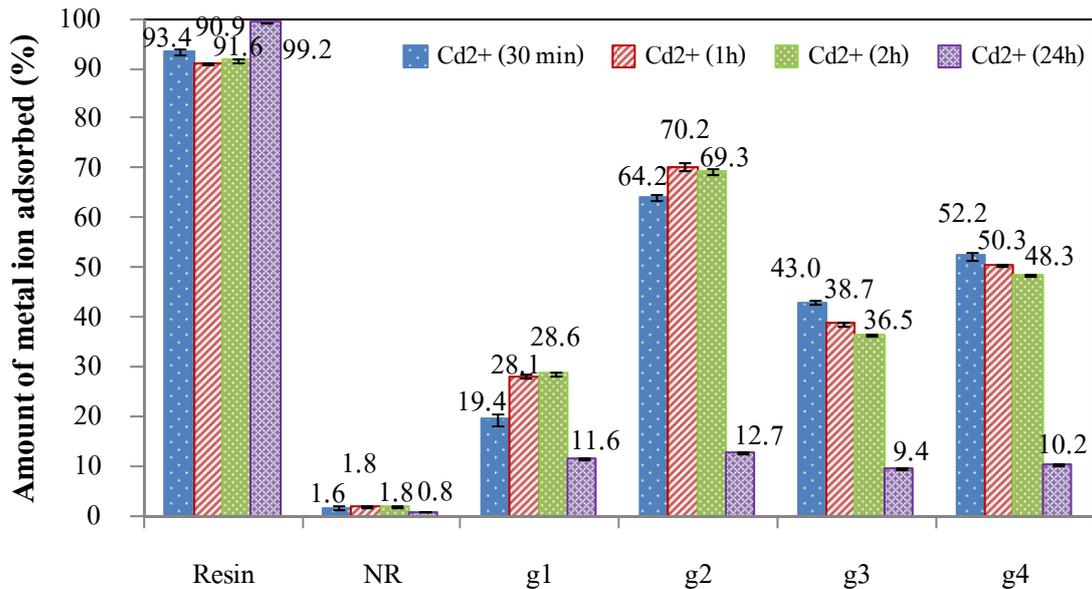
Adsorbents		Amount of metal ion adsorbed						
		Heavy metals	30 min.		1 h		2h	
			mg/g of adsorbent	%	mg/g of adsorbent	%	mg/g of adsorbent	%
g3	AMPS-g-NR foam $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---S---} \text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Cd <sup>2+</sup>	1.074 ± 0.009	42.95 ± 0.36	0.968 ± 0.010	38.71 ± 0.39	0.913 ± 0.006	36.50 ± 0.23
		Cu <sup>2+</sup>	0.290 ± 0.007	11.62 ± 0.28	0.866 ± 0.042	34.66 ± 1.66	0.906 ± 0.018	36.23 ± 0.74
		Cr <sup>3+</sup>	0.248 ± 0.023	9.93 ± 0.91	0.332 ± 0.030	13.29 ± 1.19	0.425 ± 0.027	17.02 ± 1.07
g4	AMPS-g-NR foam $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---S---} \text{O}^- \text{Na}^+ \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Cd <sup>2+</sup>	1.306 ± 0.024	52.24 ± 0.95	1.258 ± 0.004	50.34 ± 0.17	1.207 ± 0.005	48.28 ± 0.21
		Cu <sup>2+</sup>	1.061 ± 0.009	42.42 ± 0.38	1.762 ± 0.014	70.50 ± 0.56	1.788 ± 0.036	71.52 ± 1.43
		Cr <sup>3+</sup>	0.407 ± 0.052	16.26 ± 2.10	0.938 ± 0.013	37.53 ± 0.51	1.077 ± 0.041	43.07 ± 1.64



(a)



รูป 4.8 ร้อยละการจับไอออนของโลหะหนักที่เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนต่างกัน เมื่อ (a)  $\text{Cd}^{2+}$  (b)  $\text{Cu}^{2+}$  และ (c)  $\text{Cr}^{3+}$



รูป 4.9 ร้อยละการจับไอออนของ Cd<sup>2+</sup> ที่เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนต่างกัน

#### 4) ผลของความเข้มข้นของไอออนโลหะหนักในสารละลาย

ศึกษาผลของความเข้มข้นของไอออนโลหะหนักในสารละลาย (Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> และ Cr<sup>3+</sup>) ในการแลกเปลี่ยนไอออนของยางธรรมชาติดัดแปร (g1 – g4) ที่มีปริมาณกรีฟโคพอลิเมอร์ 40% ในสถานะความเข้มข้นของโลหะหนัก 25-300 ppm ปริมาตร 25 mL ที่ pH 4 อุณหภูมิ 30°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเทียบกับเรซินทางการค้า และยางธรรมชาติที่ได้จากการอบแห้งน้ำยางข้น (HANR latex) ที่ใช้ในการเตรียมยางดัดแปร

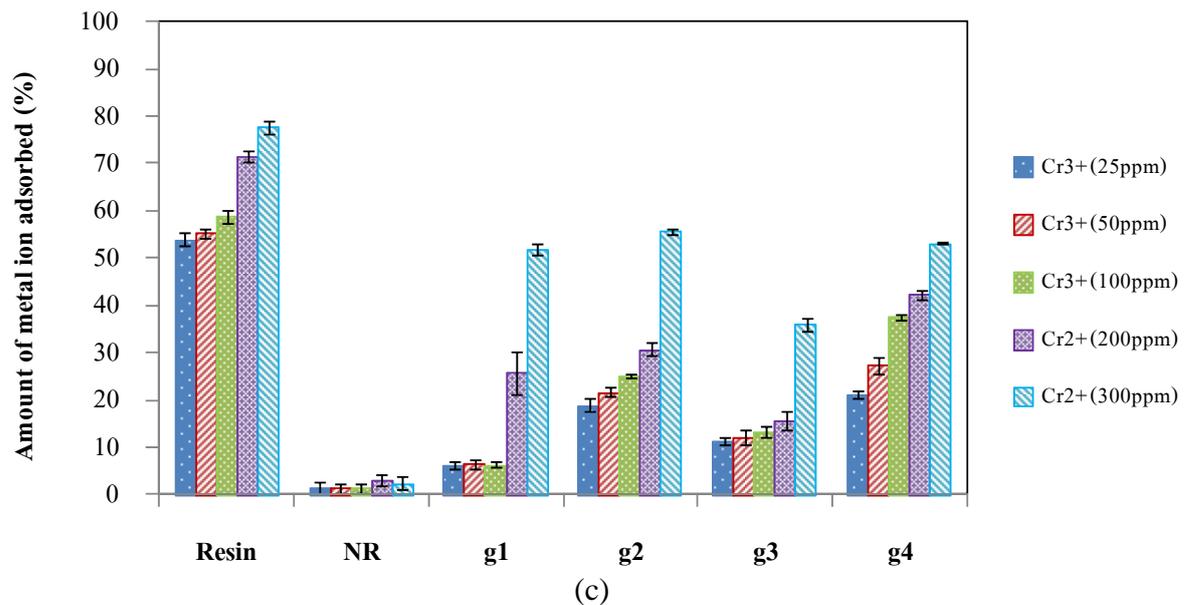
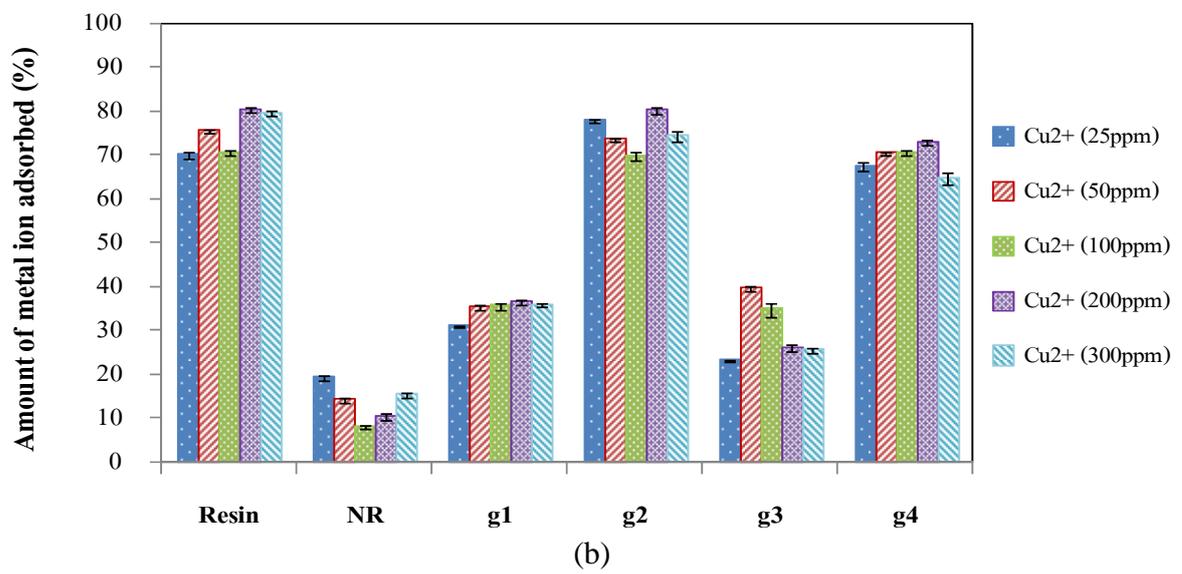
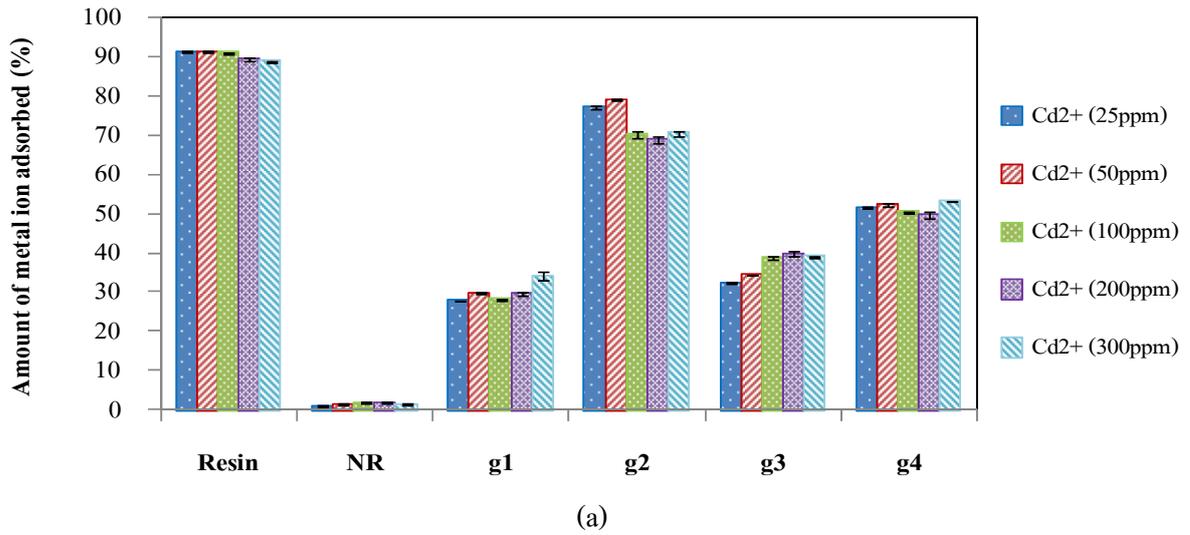
ตาราง 4.9 และรูป 4.10 แสดงปริมาณโลหะหนักในสารละลายที่ความเข้มข้นต่างๆ กันที่ถูกจับโดยเรซินทางการค้า ยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติดัดแปร จากผลการทดลองพบว่าตัวดูดทั้งหมดสามารถจับ Cd<sup>2+</sup> และ Cu<sup>2+</sup> ต่อกรัมของตัวจับ (mg/g) ได้เพิ่มขึ้น ตามความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักที่เพิ่มขึ้น โดยมีร้อยละการจับ (%) ค่อนข้างคงที่ คือเรซินทางการค้า ยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติดัดแปร g1, g2, g3 และ g4 มีร้อยละการจับ Cd<sup>2+</sup> ประมาณ 90, 1.5, 30, 73, 37 และ 51% มีร้อยละการจับ Cu<sup>2+</sup> ประมาณ 75, 13, 35, 75, 30 และ 69% ตามลำดับ

ในขณะที่ร้อยละการจับ Cr<sup>3+</sup> มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ตามความเข้มข้นของ Cr<sup>3+</sup> ในสารละลายที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจาก Cr<sup>3+</sup> มีขนาดเล็ก (เนื่องจากน้ำหนักอะตอมที่ต่ำ) ความเข้มข้นของ Cr<sup>3+</sup> ในสารละลายที่เพิ่มขึ้น อาจช่วยเพิ่มร้อยละการจับให้เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดกว่าไอออนของโลหะหนักที่มีขนาดที่ใหญ่กว่า

ตาราง 4.9 ปริมาณโลหะแคดเมียม ( $\text{Cd}^{2+}$ ) คอปเปอร์ ( $\text{Cu}^{2+}$ ) และโครเมียม ( $\text{Cr}^{3+}$ ) ในสารละลายที่ความเข้มข้นต่างๆ กันที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับตัวจับ (Adsorbents)

Adsorbents	conc. of metal ion (ppm)	Amount of metal ion adsorbed					
		$\text{Cd}^{2+}$		$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Cr}^{3+}$	
		mg/g of adsorbent	%	mg/g of adsorbent	%	mg/g of adsorbent	%
เรซินทางการค้า	25	0.570 ± 0.002	91.21 ± 0.38	0.437 ± 0.006	69.89 ± 0.90	0.337 ± 0.008	53.94 ± 1.35
		1.139 ± 0.003	91.10 ± 0.24	0.943 ± 0.005	75.41 ± 0.43	0.692 ± 0.012	55.33 ± 0.97
	100	2.271 ± 0.005	90.86 ± 0.20	1.762 ± 0.018	70.50 ± 0.74	1.469 ± 0.030	58.75 ± 1.19
	200	4.459 ± 0.019	89.17 ± 0.38	4.010 ± 0.024	80.20 ± 0.48	3.583 ± 0.056	71.65 ± 1.12
	300	6.654 ± 0.024	88.72 ± 0.32	5.959 ± 0.055	79.45 ± 0.73	5.822 ± 0.113	77.62 ± 1.51
NR	25	0.006 ± 0.002	0.98 ± 0.38	0.119 ± 0.004	19.09 ± 0.65	0.009 ± 0.008	1.41 ± 1.35
		0.017 ± 0.003	1.37 ± 0.24	0.177 ± 0.007	14.16 ± 0.56	0.018 ± 0.012	1.46 ± 0.97
	100	0.046 ± 0.006	1.85 ± 0.13	0.198 ± 0.015	7.92 ± 0.48	0.038 ± 0.024	1.52 ± 0.98
	200	0.091 ± 0.008	1.83 ± 0.15	0.510 ± 0.035	10.21 ± 0.71	0.148 ± 0.060	2.96 ± 1.19
	300	0.095 ± 0.013	1.26 ± 0.18	1.134 ± 0.046	15.11 ± 0.62	0.182 ± 0.109	2.43 ± 1.45
gl	25	0.174 ± 0.001	27.79 ± 0.14	0.193 ± 0.001	30.89 ± 0.15	0.040 ± 0.005	6.35 ± 0.78
		0.372 ± 0.003	29.75 ± 0.24	0.441 ± 0.006	35.27 ± 0.49	0.081 ± 0.012	6.51 ± 0.97
	100	0.702 ± 0.008	28.09 ± 0.30	0.887 ± 0.022	35.46 ± 0.88	0.160 ± 0.012	6.41 ± 0.46
	200	1.480 ± 0.014	29.60 ± 0.27	1.820 ± 0.037	36.39 ± 0.74	1.290 ± 0.224	25.80 ± 4.47
	300	2.552 ± 0.081	34.03 ± 1.08	2.680 ± 0.030	35.74 ± 0.40	3.897 ± 0.082	51.97 ± 1.09

Adsorbent	conc. of metal ion (ppm)	Amount of metal ion adsorbed					
		Cd <sup>2+</sup>		Cu <sup>2+</sup>		Cr <sup>3+</sup>	
		mg/g of adsorbent	%	mg/g of adsorbent	%	mg/g of adsorbent	%
g2	25	0.481 ± 0.002	77.00 ± 0.38	0.486 ± 0.003	77.78 ± 0.39	0.118 ± 0.008	18.92 ± 1.35
	50	0.988 ± 0.003	79.03 ± 0.24	0.918 ± 0.006	73.41 ± 0.49	0.271 ± 0.012	21.66 ± 0.97
	100	1.754 ± 0.020	70.15 ± 0.80	1.743 ± 0.021	69.72 ± 0.85	0.630 ± 0.009	25.21 ± 0.37
	200	3.435 ± 0.038	68.71 ± 1.00	4.003 ± 0.034	80.07 ± 0.68	1.538 ± 0.064	30.75 ± 1.28
	300	5.282 ± 0.057	70.42 ± 0.76	5.569 ± 0.095	74.26 ± 1.26	4.175 ± 0.055	55.66 ± 0.73
g3	25	0.203 ± 0.002	32.43 ± 0.26	0.144 ± 0.002	23.05 ± 0.26	0.071 ± 0.005	11.29 ± 0.78
	50	0.430 ± 0.002	34.40 ± 0.16	0.495 ± 0.008	39.58 ± 0.67	0.152 ± 0.021	12.12 ± 1.68
	100	0.968 ± 0.010	38.71 ± 0.39	0.866 ± 0.042	34.66 ± 1.66	0.332 ± 0.030	13.29 ± 1.19
	200	1.988 ± 0.038	39.76 ± 0.76	1.294 ± 0.037	25.89 ± 0.75	0.787 ± 0.103	15.74 ± 2.05
	300	2.927 ± 0.017	39.02 ± 0.23	1.907 ± 0.042	25.43 ± 0.56	2.694 ± 0.098	35.92 ± 1.30
g4	25	0.322 ± 0.001	51.53 ± 0.13	0.420 ± 0.007	67.18 ± 1.04	0.132 ± 0.005	21.17 ± 0.78
	50	0.653 ± 0.004	52.27 ± 0.31	0.879 ± 0.005	70.29 ± 0.37	0.341 ± 0.021	27.27 ± 1.68
	100	1.258 ± 0.004	50.34 ± 0.17	1.762 ± 0.014	70.50 ± 0.56	0.938 ± 0.013	37.53 ± 0.51
	200	2.482 ± 0.047	49.64 ± 0.94	3.640 ± 0.038	72.81 ± 0.77	2.115 ± 0.052	42.31 ± 1.03
	300	3.982 ± 0.013	53.09 ± 0.17	4.842 ± 0.117	64.56 ± 1.55	3.982 ± 0.013	53.09 ± 0.17



รูป 4.10 ร้อยละการจับไอออนของโลหะหนักที่ความเข้มข้นของไอออนโลหะหนักในสารละลายต่างๆ กัน เมื่อ (a) Cd<sup>2+</sup> (b) Cu<sup>2+</sup> และ (c) Cr<sup>3+</sup>

**5) ไอโซเทอมของการจับ (Adsorption isotherm)**

ไอโซเทอมของการจับ ถูกใช้ในการทำนายความสามารถและรูปแบบของการจับ โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารที่ถูกจับกับความเข้มข้นของสารที่เหลืออยู่ในสภาวะสมดุลที่อุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง ไอโซเทอมของการจับมีหลายชนิด โดยในงานวิจัยนี้สนใจทฤษฎีของ Langmuir และ Freundlich isotherm [1,4, 23-25]

**- Langmuir isotherm**

เป็นไอโซเทอมที่แสดงถึงการจับแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption) และเป็นการจับทางกายภาพ โดยมีสมการการจับดังนี้

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m b} \quad \dots\dots 4.1$$

- เมื่อ  $C_e$  = ความเข้มข้นของโลหะหนักที่สภาวะสมดุลย์ (mmol/L, mg/L)
- $q_e$  = ความสามารถในการจับบนพื้นผิวของตัวดูดจับ (mmol/g, mg/g)
- $Q_m$  = ความสามารถสูงสุดในการจับแบบชั้นเดียว (mmol/g, mg/g)
- $b$  = ค่าคงที่การจับแบบชั้นเดียว (L/mmol, L/mg)

เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง  $C_e/q_e$  กับ  $C_e$  จะได้กราฟเส้นตรง โดยมีจุดตัดแกนคือ  $1/Q_m b$  และความชันเท่ากับ  $1/Q_m$

**- Freundlich isotherm**

เป็นไอโซเทอมที่แสดงถึงการจับแบบหลายชั้น (Multilayer adsorption) โดยจะเกิดการจับที่ผิวหน้าของตัวจับ (adsorbent) แบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous) ใช้ธิบายทั้งการจับทางเคมี และทางกายภาพ โดยมีสมการการจับ ดังนี้

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \dots\dots 4.2$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \dots\dots 4.3$$

- เมื่อ  $K_F$  = ค่าคงที่แสดงความสามารถในการจับแบบหลายชั้น (mmol/g, mg/g)
- $n$  = ค่าคงที่แสดงความหนาแน่นของการจับ (Adsorption intensity)

เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง  $\log q_e$  กับ  $\log C_e$  จะได้กราฟเส้นตรง โดยมีจุดตัดแกนคือ  $\log K_F$  และความชันเท่ากับ  $1/n$

ตาราง 4.10 แสดงค่าคงที่ของ Langmuir และ Freundlich สำหรับการจับของ  $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Cr}^{3+}$  ในสารละลายโดยเรซินทางการค้า ยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติดัดแปร จากผลการทดลองพบว่าไอโซเทอมของ Freundlich สามารถอธิบายการจับ หรือการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักทั้ง 3 ชนิดกับตัวจับทั้งเรซินทางการค้า ยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติดัดแปรได้ดีกว่าไอโซเทอมของ Langmuir (correlation coefficient,  $R^2 > 0.9$ ) จึงอาจกล่าวได้ว่าโลหะหนักทั้ง 3 ชนิดเกิดการจับกับตัวจับแบบหลายชั้น (Multilayer adsorption) ซึ่งมีการถ่ายเทพลังงานผ่านพื้นผิวแบบไม่เป็นเนื้อเดียวมากกว่าการจับแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption) (สมการการจับของ Langmuir isotherm และ Freundlich isotherm ของตัวจับทั้งหมด ดังแสดงในภาคผนวก ข)

เมื่อพิจารณาค่า  $K_f$  หรือค่าคงที่แสดงความสามารถในการจับแบบหลายชั้น พบว่าตัวจับสามารถจับ  $\text{Cd}^{2+}$  ได้ดีที่สุด รองลงไปคือ  $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Cr}^{3+}$  ตามลำดับ ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับที่กล่าวไปข้างต้นว่าโลหะหนักที่มีน้ำหนักอะตอมที่มากกว่าจะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของตัวจับได้ดีกว่า โดยเรซินทางการค้าสามารถจับ  $\text{Cd}^{2+}$  และ  $\text{Cr}^{3+}$  ได้ดีที่สุด โดยมีค่า  $K_f$  เท่ากับ 295.3 และ 5.7  $\text{mg} \times 10^{-3}/\text{g}$  of adsorbent ในขณะที่ยางธรรมชาติดัดแปร g2 สามารถจับ  $\text{Cu}^{2+}$  ได้ดีที่สุด โดยมีค่า  $K_f$  เท่ากับ 84.1  $\text{mg}/\text{g}$  of adsorbent (รูป 4.11)

เมื่อพิจารณาการจับ  $\text{Cd}^{2+}$  พบว่าเรซินทางการค้ามีค่า  $K_f$  สูงสุด รองลงไปคือ g2 และ g4 ซึ่งเป็นยางธรรมชาติดัดแปรที่มีการเปลี่ยนหมู่กรดซัลโฟนิคเป็นซัลโฟเนต โดยเรซินทางการค้ามีค่า  $K_f$  มากกว่า g2 ประมาณ 2.4 เท่า ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากในน้ำหนักตัวจับที่เท่ากัน g2 มีค่าความจุจำเพาะหรือจำนวนหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้น้อยกว่า ซึ่ง g2 มีค่าความจุจำเพาะน้อยกว่าเรซินทางการค้าถึง 5 เท่า แต่มีประสิทธิภาพหรือความสามารถในการจับน้อยกว่าเพียง 2.4 เท่า ซึ่งจากผลการทดลองที่ผ่านมาพบว่าค่าการจับที่วัดได้ไม่ได้มาจากเฉพาะที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างไอออนของโลหะหนักกับ  $\text{Na}^+$  ของหมู่ซัลโฟเนตเท่านั้น แต่ยังรวมถึงไอออนของโลหะหนักที่ถูกกักเก็บไว้ในชั้นทดสอบโดยไม่ได้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนด้วย

เมื่อพิจารณา g2 และ g4 ซึ่งเป็นยางธรรมชาติดัดแปรชนิด 40% grafting เท่ากัน แต่ g4 มีการเติมสารก่อให้เกิดการเชื่อมขวาง (Crosslinker) การเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นอาจขัดขวางการกลไกการจับ ซึ่งมี 3 ขั้นตอนคือโลหะหนักเคลื่อนที่มาที่ผิวของตัวจับ (External mass transfer or boundary layer diffusion) โลหะหนักเคลื่อนที่ภายในตัวจับ (Intra particle diffusion) และการเข้าสู่สมดุลระหว่างการเคลื่อนที่เข้าและออกของโลหะหนัก ซึ่งการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นอาจขัดขวางการเคลื่อนที่ของ  $\text{Cd}^{2+}$  ที่มีขนาดใหญ่ ในการเข้าไปภายในโครงสร้างของ g4 ส่งผลให้ลดโอกาสการสัมผัสกันของหมู่ซัลโฟเนตที่อยู่ภายในกับ  $\text{Cd}^{2+}$  ซึ่งค่า  $K_f$  หรือความสามารถในการจับแบบหลายชั้นของ g2 มีมากกว่า g4 ถึง 4 เท่า แต่ค่าดังกล่าวมีค่าลดลงเมื่อขนาดของไอออนของโลหะหนักเล็กลง โดยค่า  $K_f$  หรือความสามารถในการดูดจับ  $\text{Cu}^{2+}$  แบบหลายชั้นของ g2 มีมากกว่า g4 เพียง 1.3 เท่า ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากขนาดของไอออนที่เล็กลงช่วยเพิ่มโอกาสในการเคลื่อนที่เข้าไปในโครงสร้างที่มีการเชื่อมขวางของ g4 ส่งผลให้มีโอกาสในการเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนัก

กับหมู่ซัลโฟเนตเพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาค่า  $K_f$  ของยางธรรมชาติดัดแปร g1 และ g3 และยางธรรมชาติที่ไม่ดัดแปร พบว่ามีค่าต่ำมากจึงอาจกล่าวได้ว่าตัวจับชนิดแลกเปลี่ยนแคทไอออนที่อยู่ในรูปของ  $\text{Na}^+$  (Sodium form) มีประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออน หรือเกิดการจับได้ดีกว่าอยู่ในรูปของ  $\text{H}^+$  (Hydrogen form) และตัวจับที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันในการแลกเปลี่ยนไอออน

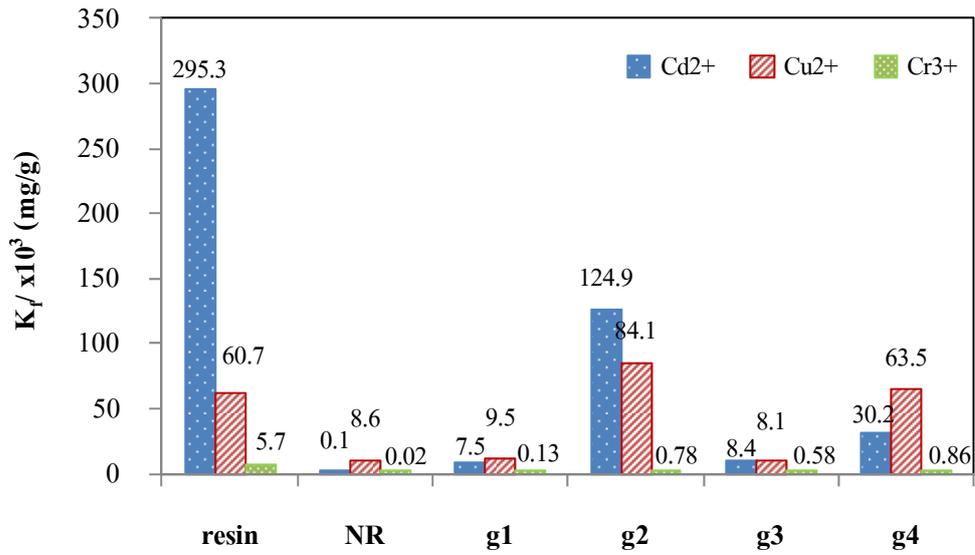
เมื่อพิจารณาค่า  $K_f$  หรือค่าคงที่แสดงความสามารถในการจับ  $\text{Cu}^{2+}$  แบบหลายชั้น พบว่า g2 มีค่า  $K_f$  สูงที่สุด รองลงไปคือ g4 เรซินทางการค้า g1 g3 และ NR ตามลำดับ ซึ่งจากผลการทดลองจะเห็นว่าขนาดไอออนของโลหะหนักที่ลดลงส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่า  $K_f$  ของเรซินทางการค้ามากกว่ายางธรรมชาติดัดแปร (g2 และ g4) โดยเฉพาะ g4 ที่มีค่า  $K_f$  เพิ่มขึ้น (เมื่อเทียบกับค่า  $K_f$  ในการดูดจับ  $\text{Cd}^{2+}$ ) ในขณะที่ตัวจับอื่นๆ มีแนวโน้มค่า  $K_f$  ลดลงซึ่งเป็นไปตามผลของการเข้าไปไฮเดรทไอออนที่มีน้ำหนักระยะตอมสูงของน้ำที่น้อยกว่าไอออนที่มีน้ำหนักระยะตอมต่ำ ส่งผลให้การแลกเปลี่ยนไอออนกับตัวจับของไอออนที่มีน้ำหนักระยะตอมสูงจะดีกว่า ( $\text{Cd}^{2+}$  แลกเปลี่ยนไอออนกับตัวจับได้ดีกว่า  $\text{Cu}^{2+}$ ) แต่ g4 ซึ่งมีปัจจัยของการเชื่อมขวางเข้ามาเกี่ยวข้องจึงส่งผลต่อค่า  $K_f$  ที่ต่างไปจาก g2 แม้ว่าจะเป็นยางธรรมชาติดัดแปรที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์เท่ากัน

เมื่อพิจารณาค่า  $K_f$  หรือค่าคงที่แสดงความสามารถในการจับ  $\text{Cr}^{3+}$  แบบหลายชั้น พบว่าตัวจับทั้งหมดไม่เหมาะกับการจับ  $\text{Cr}^{3+}$  โดยมีค่า  $K_f$  ต่ำมาก คือ 5.7, 0.02, 0.13, 0.78, 0.58 และ 0.86  $\text{mg} \times 10^{-3}/\text{g}$  สำหรับเรซินทางการค้า ยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติดัดแปร g1 g2 g3 และ g4 ตามลำดับ หรืออาจกล่าวได้ว่ามีค่า  $K_f$  น้อยกว่าค่า  $K_f$  ของ  $\text{Cd}^{2+}$  50 – 160 เท่า

เมื่อพิจารณาค่าคงที่  $n$  ซึ่งเป็นค่าที่แสดงถึงความแรงของการดึงดูดระหว่างตัวจับ และไอออนของโลหะหนัก พบว่ามีค่าค่อนข้างหลากหลาย ทั้งน้อยกว่า 1 และมากกว่า 1 โดยเมื่อค่า  $n < 1$  แสดงถึงการเกิดพันธะแบบอ่อน (Weak free energy) ระหว่างตัวจับกับโลหะหนัก [25] ในขณะที่  $n > 1$  แสดงถึงการจับบนพื้นผิวของตัวจับแบบวิวิธพันธุ์ หรือแสดงถึงการเกิดอันตรกิริยาที่รุนแรงระหว่างตัวจับและโลหะหนัก (Strong interaction between adsorbent and metal ion) [24] ซึ่งจะเห็นว่าตัวจับที่มีประสิทธิภาพซึ่งได้แก่เรซินทางการค้า g2 และ g4 ในการจับ  $\text{Cd}^{2+}$  และ  $\text{Cu}^{2+}$  จะมีค่า  $n > 1$  ในขณะที่ตัวจับอื่นๆ (NR, g1 และ g3) มีแนวโน้มที่จะมีค่า  $n < 1$  ในการจับโลหะหนักทั้ง 3 ชนิด

ตาราง 4.10 ค่าคงที่ของ Langmuir และ Freundlich สำหรับการจับของ  $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Cr}^{3+}$  ในสารละลายโดยเรซินทางการค้า ขางธรรมชาติ และขางธรรมชาติดัดแปร

Adsorbent	Heavy metal	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
		$Q_m$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$K_f \times 10^3$ (mg/g)	$n$	$R^2$
Resin	$\text{Cd}^{2+}$	23.42	0.011	0.956	295.30	1.12	0.998
	$\text{Cu}^{2+}$	-19.34	-0.004	0.362	60.72	0.90	0.982
	$\text{Cr}^{3+}$	-2.37	-0.010	0.927	5.69	0.62	0.984
NR	$\text{Cd}^{2+}$	-0.10	-0.003	0.945	0.09	0.75	0.991
	$\text{Cu}^{2+}$	3.32	0.001	0.195	8.61	1.20	0.950
	$\text{Cr}^{3+}$	-0.10	-0.003	0.968	0.02	0.55	0.986
g1	$\text{Cd}^{2+}$	-7.08	-0.001	0.850	7.49	0.92	0.997
	$\text{Cu}^{2+}$	-15.08	-0.001	0.370	9.55	0.93	0.997
	$\text{Cr}^{3+}$	-0.23	-0.006	0.788	0.13	0.58	0.858
g2	$\text{Cd}^{2+}$	12.33	0.007	0.7952	124.91	1.21	0.990
	$\text{Cu}^{2+}$	56.82	0.001	0.004	84.06	1.01	0.978
	$\text{Cr}^{3+}$	-1.10	-0.005	0.823	0.78	0.62	0.909
g3	$\text{Cd}^{2+}$	-7.88	-0.002	0.819	8.40	0.88	0.998
	$\text{Cu}^{2+}$	3.25	0.005	0.898	8.10	0.97	0.954
	$\text{Cr}^{3+}$	-0.86	-0.003	0.813	0.58	0.67	0.916
g4	$\text{Cd}^{2+}$	24.45	0.001	0.789	30.17	1.04	0.999
	$\text{Cu}^{2+}$	65.36	0.001	0.755	63.48	1.02	0.999
	$\text{Cr}^{3+}$	-1.23	-0.006	0.848	0.86	0.60	0.993



รูป 4.11 ค่าคงที่แสดงความสามารถในการจับโลหะหนัก ( $K_p$ ) โดยตัวจับ (Adsorbents) ชนิดต่างๆ

## บทที่ 5

### บทสรุป

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยเรื่องนี้เป็นการศึกษาการเตรียมพอลิอะไครลาไมด์ ซัลโฟนิค แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ (PAMPs-g-NR) และการประยุกต์ใช้เป็นแผ่นจับโลหะหนักในสารละลาย

พอลิอะไครลาไมด์ ซัลโฟนิค แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ สามารถเตรียมได้ในสภาวะน้ำยางโดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ( $K_2S_2O_8$ ) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา ปรับสภาวะน้ำยางให้มีค่าความเป็นกรดเป็นด่างประมาณ 10 โดยโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต ( $NaHCO_3$ ) ปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์สูงสุดที่เตรียมได้ คือ 68% เมื่อใช้อะไครลาไมด์ ซัลโฟนิคแอซิดมอนอเมอร์ (AMPs) 100% โดยโมลของยางธรรมชาติ ที่อุณหภูมิ  $40^\circ C$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง อย่างไรก็ตามยางคัดแปรที่เตรียมได้มีความชอบน้ำสูงเนื่องจาก PAMPs เป็นพอลิเมอร์ที่ชอบน้ำ ทำให้กราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้สูญเสียไปเป็นจำนวนมากในขั้นตอนการล้างไฮโมพอลิเมอร์ และ AMPs ที่ไม่ทำปฏิกิริยากับกราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันออก โดยกราฟโคพอลิเมอร์ของ PAMPs บนยางธรรมชาติ ประมาณ 40% ให้ความคุ้มค่าในการสังเคราะห์เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการดูดจับโลหะหนักมากที่สุด (ปริมาณกราฟสูง และมีการสูญเสียเนื้อยางคัดแปรในขั้นตอนการล้างไม่มากนัก)

ในการจับโลหะหนักในสารละลาย ยางคัดแปรถูกเตรียมให้อยู่ใน 4 รูปแบบ คือยางคัดแปรที่ได้จากการจับด้วยตัวด้วย non-solvent (g1) ยางคัดแปรที่ได้จากการจับด้วยตัวด้วย non-solvent และมีการเปลี่ยนหมู่กรดซัลโฟนิค เป็นซัลโฟเนต (g2) โฟมยางคัดแปร (g3) และโฟมยางคัดแปรที่มีการเปลี่ยนหมู่กรดซัลโฟนิคเป็นซัลโฟเนต (g4) เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการจับโลหะหนักกับเรซินทางการค้า และยางธรรมชาติ

ผลการจับโลหะหนัก 3 ชนิด ( $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  และ  $Cr^{3+}$ ) ในสารละลายโดยยางธรรมชาติคัดแปรที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ต่างๆ กัน พบว่าปริมาณโลหะหนักถูกจับเพิ่มขึ้นตามปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น ( $40\% > 25\% > 15\%$  grafting) และยางธรรมชาติคัดแปรที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์เท่ากัน แต่อยู่ในรูปของ  $Na^+$  (g2 และ g4) พบว่าสามารถจับโลหะหนักได้ในปริมาณที่สูงกว่ายางธรรมชาติคัดแปรที่อยู่ในรูปของ  $H^+$  (g1 และ g3)

การเตรียมยางคัดแปรในรูปแบบโฟมยางซึ่งมีการเติมสารก่อให้เกิดการเชื่อมขวาง ทำให้เกิดโครงสร้างแบบเชื่อมขวางภายในชิ้นงาน พบว่ามีผลต่อการจับโลหะหนัก โดยมีการจับโลหะหนักที่มีน้ำหนักอะตอมสูง ( $Cd^{2+}$ ) ได้น้อยกว่า มีการดูดจับโลหะหนักที่มีน้ำหนักอะตอมไม่สูงมากนัก ( $Cu^{2+}$ ) ใกล้เคียงกัน ในขณะที่มีการดูดจับโลหะหนักที่มีน้ำหนักอะตอมต่ำ ( $Cr^{3+}$ ) ได้ดีกว่า เมื่อเทียบกับชิ้นทดสอบที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์เท่ากัน แต่เตรียมชิ้นงานโดยการจับด้วย non-solvent

ศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการดูดจับ/แลกเปลี่ยนไอออนของไอออนของโลหะหนักกับตัวจับ (Adsorbent) พบว่าเรซินทางการค้าซึ่งมีขนาดเล็กสามารถเข้าสู่สมดุลในการแลกเปลี่ยนไอออนได้ภายในเวลา 30 นาที (เวลาน้อยที่สุดที่ใช้ในการทดสอบ) และเวลาที่เพิ่มขึ้นไม่ส่งผลต่อการดูดจับโลหะหนักมากนัก ในขณะที่ยางธรรมชาติ

และยางธรรมชาติดัดแปรพบว่าต้องใช้เวลาในการเข้าสู่สมดุลที่เพิ่มขึ้น โดยใช้เวลาประมาณ 1-2 ชั่วโมง ปริมาณโลหะหนักที่ถูกจับจึงมีแนวโน้มคงที่ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากเรซินทางการค้ามีขนาดเล็กจึงทำให้มีพื้นที่ในการดูดซับน้ำได้ดี ส่งผลให้การจับของโลหะหนักที่อยู่ในสารละลายใช้เวลาที่น้อยกว่า ในขณะที่ยางธรรมชาติดัดแปรมีส่วนที่ไม่ชอบน้ำ และมีลักษณะเป็นชิ้นงานขนาดใหญ่ ทำให้ต้องใช้เวลาในการแพร่ของไอออนโลหะหนักเข้าไปในโครงสร้างของยางธรรมชาติดัดแปร เพื่อเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับหมู่ซัลโฟนิค/ซัลโฟเนตที่อยู่ในโครงสร้างของยางดัดแปรที่นานกว่า อย่างไรก็ตามยางดัดแปรมีค่าความจุของเรซินน้อยกว่าเรซินทางการค้าค่อนข้างมาก แต่การจับไอออนของโลหะหนักโดยเฉพาะไอออนที่มีขนาดใหญ่มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับเรซินทางการค้า ซึ่งน่าจะมีสาเหตุไม่เฉพาะหมู่ซัลโฟนิคที่จับไอออน แต่โครงสร้างที่มีช่องว่างของยางธรรมชาติดัดแปร ช่วยให้ไอออนของโลหะหนักถูกกักเก็บไว้ ค่าการจับของไอออนจึงมีค่าสูงกว่าค่าความจุจริงของยางดัดแปร

ศึกษาไอโซเทอมการจับโลหะหนักในสารละลายจากข้อมูลปริมาณโลหะหนักที่ถูกจับที่ความเข้มข้นต่างๆ (25 – 300 ppm) พบว่าสอดคล้องกับไอโซเทอมของ Freundlich มากกว่าไอโซเทอมของ Langmuir ซึ่งแสดงว่าตัวจับที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้เกิดการจับกับโลหะหนักแบบหลายชั้น (Multilayer adsorption) มีการถ่ายเทพลังงานผ่านพื้นผิวแบบไม่เป็นเนื้อเดียวมากกว่าการจับแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption) นอกจากนี้ยังพบว่าลำดับของการจับ (order of adsorption) คือ  $Cd^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+}$  โดยเรซินทางการค้ามีค่าความสามารถในการจับแบบหลายชั้น ( $K_p$ ) ในการจับ  $Cd^{2+}$  และ  $Cr^{3+}$  ได้ดีที่สุด คือ 295.3 และ 5.7 มิลลิกรัม ( $\times 10^{-3}$ )/กรัม ในขณะที่ยางดัดแปร g2 มีค่า  $K_p$  ในการจับ  $Cu^{2+}$  ได้ดีที่สุด คือ 84.1 มิลลิกรัม ( $\times 10^{-3}$ )/กรัม และยางธรรมชาติที่ไม่มีการดัดแปรพบว่ามีค่า  $K_p$  ต่ำสุดในทุกการจับ

## บรรณานุกรม

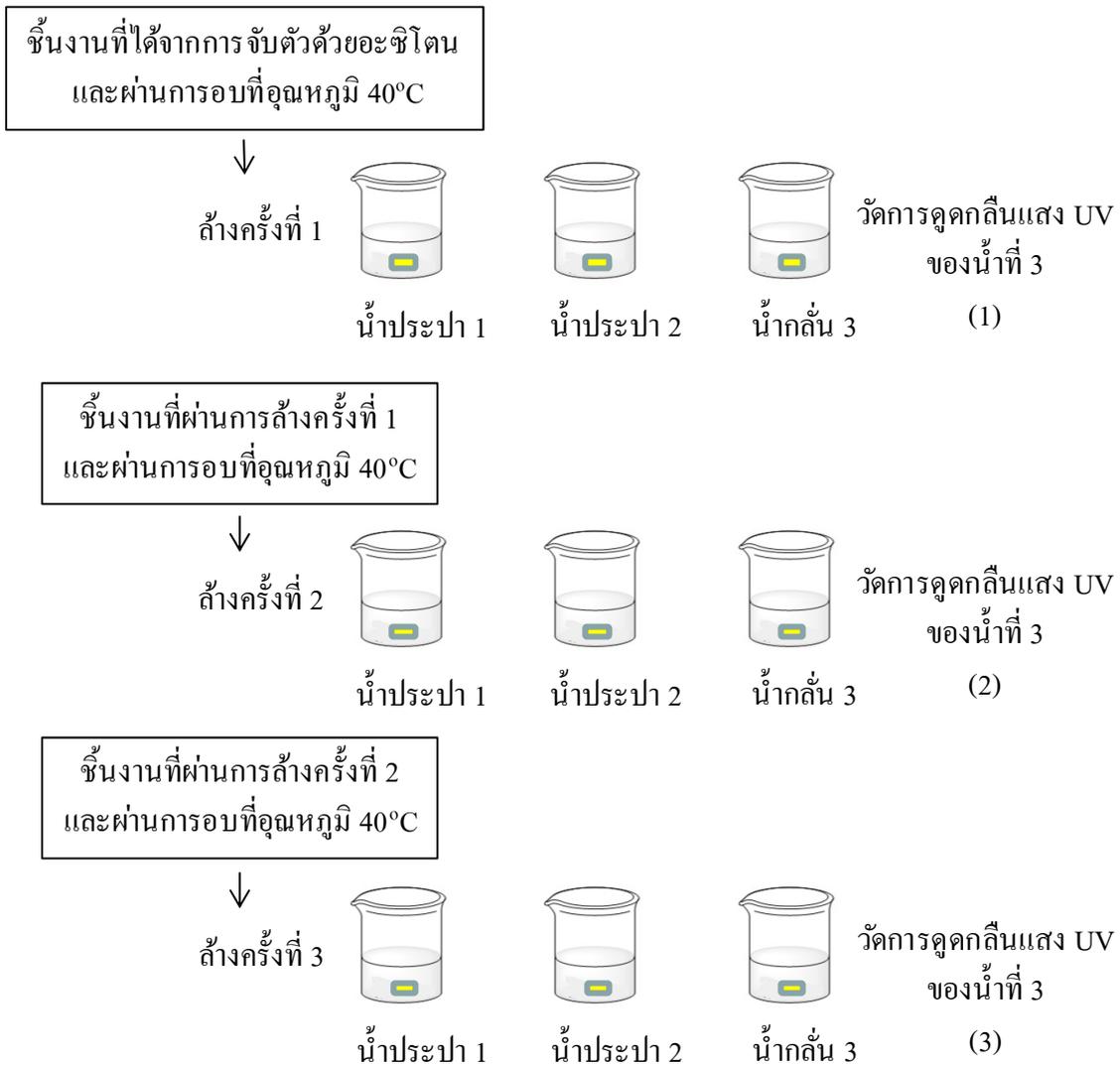
1. J. Liu, Y. Ma, T. Xu and G. Shao "Preparation of zwitterionic hybrid polymer and its application for the removal of heavy metal ions from water" **J. Hazard Mater** (2010) 178, 1021-1029.
2. L. Sha, G. Xue-yi, F. Ning-chuan and T. Qing-hua "Effective removal of heavy metals from aqueous solutions by orange peel xanthate" **Trans Nonferrous Met Soc China** (2010) 20, 187-191.
3. D.W. O'Connell, C. Birkinshaw and T.F. O'Dwyer "Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review" **Bioresour Technol** (2008) 99, 6709-6724.
4. D. Zhou, L. Zhang, J. Zhou and S. Guo "Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution" **Water Res** (2004) 38, 2643-2650.
5. A. El-Hag Ali, H.A. Shawky, H.A. Abd El Rehim and E.A. Hegazy "Synthesis and characterization of PVP/AAc copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution" **Eur Polym J** (2003) 39, 2337-2344.
6. E. Kok Yetimoglu, M.V. Kahraman, O. Ercan, Z.S. Akdemir and N. Kayaman Apohan "N-vinylpyrrolidone/acrylic acid/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid based hydrogels: Synthesis, characterization and their application in the removal of heavy metals" **Reactive & Functional Polymers** (2007) 67, 451-460.
7. สมพร เกษแก้ว และ สุพร นุชดำรง "เทคนิคทางชีวเคมี 1" มหาวิทยาลัยรามคำแหง. (2552): 1-58.
8. ธวัชชัย ศรีวิบูลย์ "เคมีวิเคราะห์ 2" มหาวิทยาลัยรามคำแหง. (2537): 672-675.
9. S. Lacour, J. C. Bollinger, B. Serpaud, P. Chantron and R. Arcos "Removal of heavy metals in industrial wastewaters by ion-exchanger grafted textiles" **Analytica Chimica Acta** (2001) 428, 121-132.
10. B.L. Rivas, E.D. Pereira and I. Moreno-Villoslada "Water-soluble polymer-metal ion interactions" **Prog Polym Sci** (2003) 28, 173-208.
11. G.S. Chauhan and G. Garg "Study in sorption of  $\text{Cr}^{6+}$  and  $\text{NO}_3^-$  on Poly(2-Acrylamido-2-methylpropane-1-sulfonic acid) hydrogels" **Desalination** (2009) 239, 1-9.
12. L.C. Yanyo "Effect of crosslink type on the fracture of natural rubber vulcanizates" **International Journal of Fracture** (1989) 39, 103-110.
13. C.W. Phetphaisit and P. Phinyocheep "Kinetic and parameters affecting degradation of purified natural rubber" **J Appl Polym Sci** (2003) 90, 3546-3555.
14. S.A. Riyajan "Activation Energy and Thermodynamic Parameters of Cyclization in Purified Natural Rubber Latex Using a Trimethyl Silyl Triflate" **Journal of Elastomer and Plastic** (2009) 41, 133-144.

15. S.P. Vernekar, M.B. Sabne, S.D. Patil, A.S. Patil, S.B. Idage and C.V. Avadni Effect of Latex Concentration on Epoxidation of Natural Rubber (NR) Latex. **J Appl Polym Sci** (1992) 44, 2107-2114.
16. K. Wongtawatchai “**Preparation of chlorinated rubber from epoxidized natural rubber using sodium hypochlorite/sodium chloride**” Master thesis, M.S., Chulalongkorn University, Bangkok. (2004)
17. J. Samran, P. Phinyocheep, P. Daniel and S. Kittipoom “Hydrogenation of Unsaturayed Rubbers Using Diimide as a Reducing Agent” **J Appl Polym Sci** (2005) 95, 16-27.
18. P. Prasassarakich, P. Sintoorahat and N. Wongwisetsirikul “Enhance graft copolymerization of styrene and acrylonitrile onto natural rubber” **Journal of Chemical Engineering of Japan** (2001) 34, 249-253.
19. P.C. Oliveira, A.M. Oliveira, A. Garcia, J.C. Souza Barboza, C.A. Carvalho Zavaglia and A.M. Santos “Modification of natural rubber: A study by  $^1\text{H}$  NMR to assess the degree of graftization of polyDMAEMA or polyMMA onto rubber particles under latex form in the presence of a redox couple initiator” **Eur Polym J** (2005) 41, 1883-1892.
20. K. Teeranuch, P. Pattarapan and K. Suda “Effect of redox initiator on graft copolymerization of Methyl Methacrylate onto Natural rubber” **J Appl Polym Sci** (2005) 101, 2587-2601.
21. D. Panu, D. Duangkamol and M. Salina “Influence of sulfer-crosslinking in vulcanized rubber chips on mercury (II) removal from contaminated water” **J. Hazard Mater** (2008) 154, 1-8.
22. A.M.A. Najjar, W. M.Z.W. Yunus, M.B. Ahmad and M.Z.AB. Rahman “Preparation and characterization of poly(2-acrylamido-2-methylpropane-sulfonic acid) grafted chitosan using potassium persulfate as redox initiator” **J Appl Polym Sci** (2000) 77, 2314-2318.
23. A. Demirbas “Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review” **J. Hazard Mater** (2008) 157 220-229.
24. C.G. Rocha, D.A.M. Zaia, R. Ventura da Silva Alfaya and A. Alberto da Silva Alfaya “Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents” **J. Hazard Mater** (2009) 166, 383-388.
25. N. Prakash, R. Acharylu, P.N. Sudha and N.G. Renganathan “Kinetics of copper and nickel removal from industrial waste water using chitosan impregnated polyurethane form” **J. Chem. Res.** (2011) 1(4), 1-11.

ภาคผนวก ก ผลการทดสอบการดูดกลืนแสง UV ของน้ำที่ใช้ในการล้างมอนอเมอร์และโซโม่พอลิเมอร์ออกจากยางตัดแปร

ทำการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสง UV ของน้ำที่ใช้ในการล้างมอนอเมอร์ สารละลาย 2-อะไครลามิ โด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิคแอซิด (AMPs) และโซโม่พอลิเมอร์ (PAMPs) ออกจากยางตัดแปร โดยนำน้ำมาจากขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. จับยางด้วยอะซิโตน นำชิ้นยางที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 40°C จนแห้ง
2. นำชิ้นงานที่ได้มาแช่ในน้ำประปา (ชิ้นงานประมาณ 20 กรัมต่อน้ำ 1 ลิตร) จำนวน 2 ครั้ง และในครั้งที่ 3 จะทำการแช่ในน้ำกลั่น ทำการวัดการดูดกลืนแสง UV ของน้ำที่ 3 ชิ้นงานที่ได้นำไปอบที่อุณหภูมิ 40°C จนแห้ง
3. ทำซ้ำข้อ 2 อีก 2 ครั้ง (ชิ้นงานทุกสูตรจะผ่านการล้างเช่นนี้ทุกครั้ง)

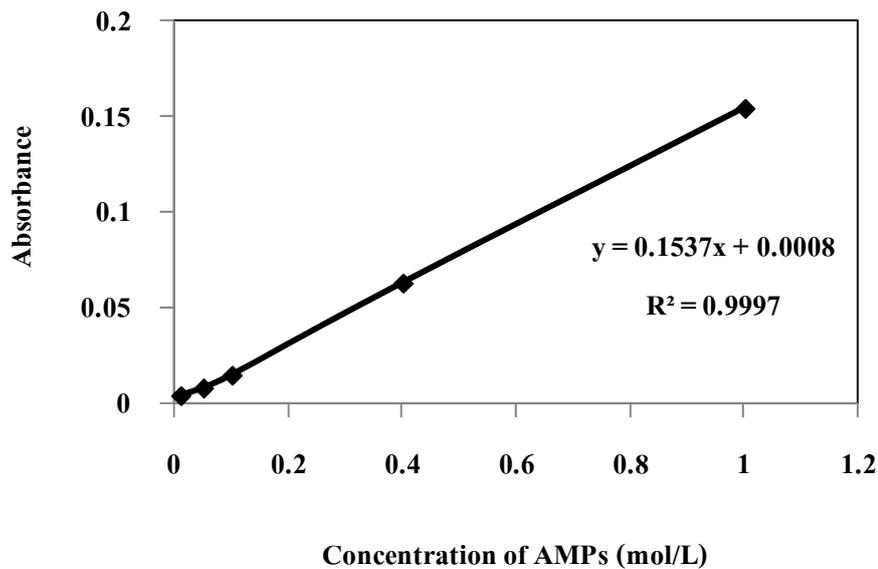


### กราฟมาตรฐาน

กราฟมาตรฐานเตรียมจากการดูดกลืนแสง UV สารละลาย AMPs ความเข้มข้นต่างๆ กัน ที่ความยาวคลื่น 389 nm ผลการทดลอง ดังแสดงในตาราง ก 1 และ รูป ก 1

ตาราง ก 1 ค่าการดูดกลืนแสง UV ของสารละลาย AMPs ความเข้มข้นต่างๆ กัน ที่ความยาวคลื่น 389 nm

Concentration of AMPs (mol/L)	ค่าการดูดกลืนแสง UV (Absorbance)
0.01	0.0039
0.05	0.0079
0.1	0.0146
0.4	0.0629
1	0.1544



รูป ก 1 กราฟมาตรฐานของการดูดกลืนแสง UV ของสารละลาย AMPs ที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน

ตาราง ก 2-4 แสดงตัวอย่างผลการทดลองการดูดกลืนแสง UV ของน้ำที่ใช้ในการล้างมอนอเมอร์ และ โสโมพอลิเมอร์ออกจากยางคัดแปรที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง NR latex กับ AMPs มอนอเมอร์ อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ กัน

จากผลการทดลองอาจกล่าวได้ว่าในน้ำสุดท้ายที่ทำการทดสอบไม่พบ AMPs มอนอเมอร์ และ PAMPs โสโมพอลิเมอร์ตกค้าง เนื่องจากไม่พบการดูดกลืนแสง UV ในช่วงความยาวคลื่นที่กำหนด

ตาราง ก 2 ค่าการดูดกลืนแสง UV ของน้ำใช้ในการล้างมอนอเมอร์ (AMPs) และ โสโมพอลิเมอร์ออกจากยางคัดแปร (ทำปฏิกิริยาโดยใช้ 50% by mole of AMPs) ที่ความยาวคลื่น 389 nm

น้ำตัวอย่าง	Absorbance	ความเข้มข้นของAMPs และ PAMPs ที่ตกค้างในน้ำ (mole/L)
(1)	$0.0123 \pm 0.0010$	$0.0748 \pm 0.0068$
(2)	$0.0004 \pm 0.0002$	ND
(3)	ND	ND

ตาราง ก 3 ค่าการดูดกลืนแสง UV ของน้ำใช้ในการล้างมอนอเมอร์ (AMPs) และ โสโมพอลิเมอร์ออกจากยางคัดแปร (ทำปฏิกิริยาโดยใช้ 80% by mole of AMPs) ที่ความยาวคลื่น 389 nm

น้ำตัวอย่าง	Absorbance	ความเข้มข้นของAMPs และ PAMPs ที่ตกค้างในน้ำ (mole/L)
(1)	$0.0103 \pm 0.0010$	$0.0618 \pm 0.0068$
(2)	$0.0059 \pm 0.0002$	$0.0332 \pm 0.0013$
(3)	$0.0004 \pm 0.0002$	ND

ตาราง ก 4 ค่าการดูดกลืนแสง UV ของน้ำใช้ในการล้างมอนอเมอร์ (AMPs) และ โสโมพอลิเมอร์ออกจากยางคัดแปร (ทำปฏิกิริยาโดยใช้ 1000% by mole of AMPs) ที่ความยาวคลื่น 389 nm

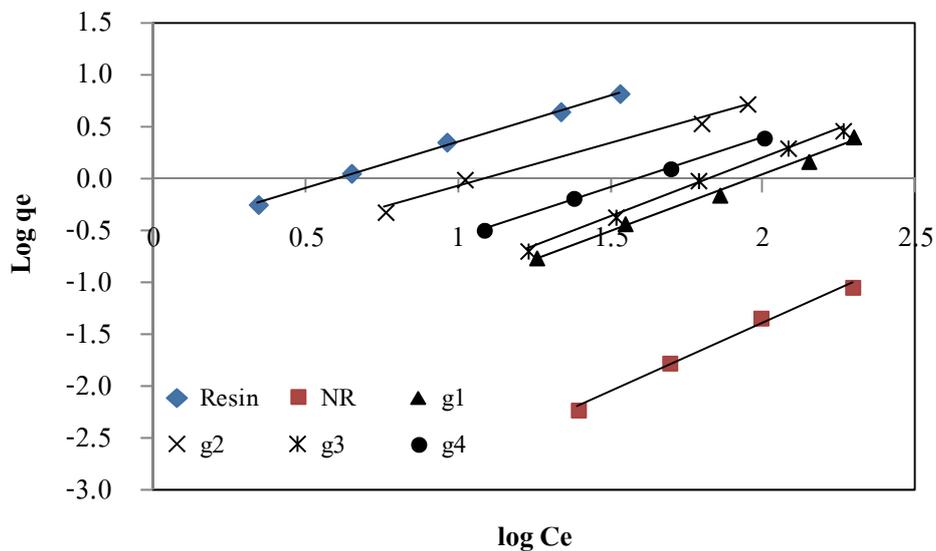
น้ำตัวอย่าง	Absorbance	ความเข้มข้นของAMPs และ PAMPs ที่ตกค้างในน้ำ (mole/L)
(1)	$0.0125 \pm 0.0003$	$0.0761 \pm 0.0020$
(2)	$0.0013 \pm 0.0002$	$0.0030 \pm 0.0010$
(3)	$0.0006 \pm 0.0002$	ND

ภาคผนวก ข ข้อมูล Langmuir - Freundlich Isotherm

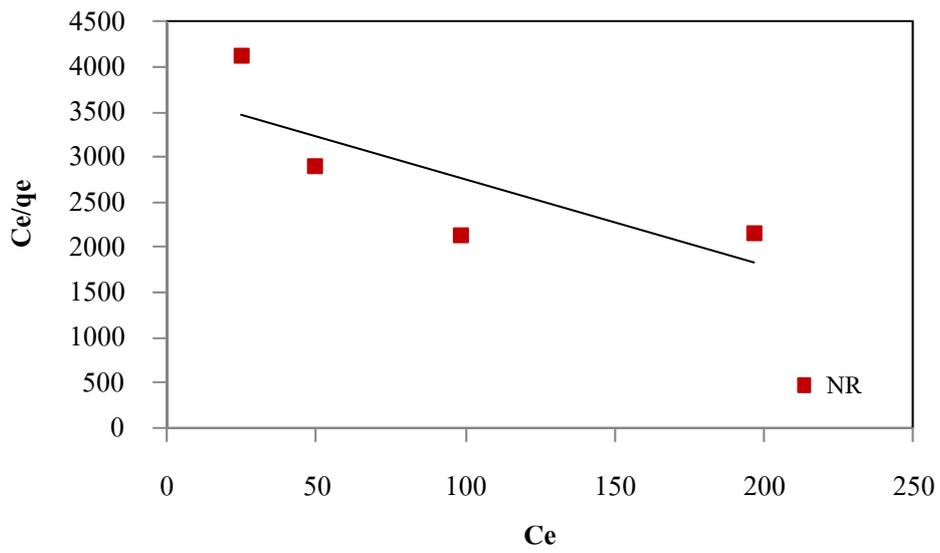
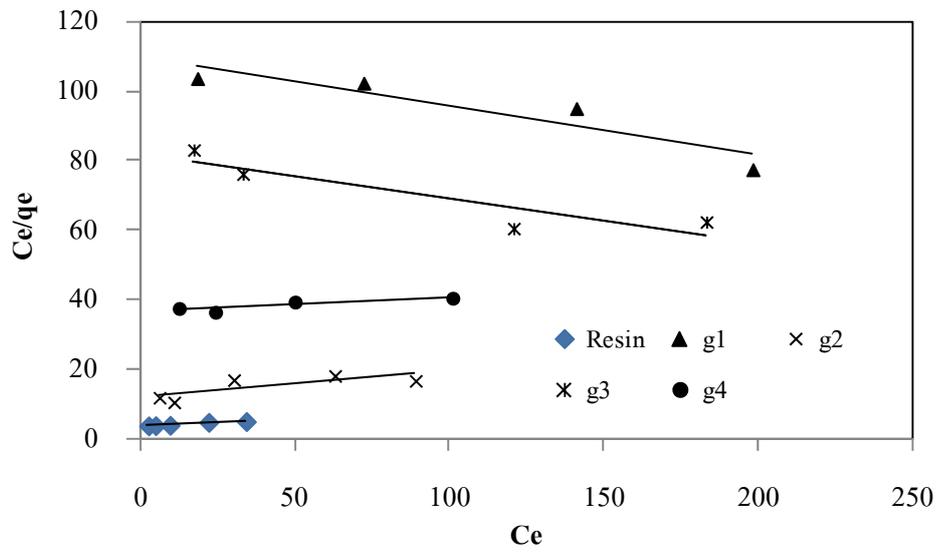
- ค่า Langmuir - Freundlich Isotherm ของชิ้นงานเมื่อทำการจุ่มแช่ในสารละลาย  $Cd^{2+}$  ความเข้มข้น 25-300 ppm ที่ pH 4 อุณหภูมิ  $30^{\circ}C$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

Sample	Langmuir adsorption		Freundlich adsorption	
	Equation	$R^2$	Equation	$R^2$
เรซินทางการค้า	$y = 0.0427x + 3.7365$	0.9563	$y = 0.8906x - 0.5297$	0.9980
NR	$y = -9.5306x + 3707.6$	0.5986	$y = 1.3256x - 4.0353$	0.9913
g1	$y = -0.1413x + 109.9$	0.8495	$y = 1.0834x - 2.1257$	0.9939
g2	$y = 0.0811x + 10.998$	0.7952	$y = 0.8234x - 0.9034$	0.9897
g3	$y = -0.1269x + 81.847$	0.8186	$y = 1.1348x - 2.0756$	0.9976
g4	$y = 0.0409x + 36.651$	0.7893	$y = 0.9575x - 1.5204$	0.9992

- กราฟ Freundlich Isotherm



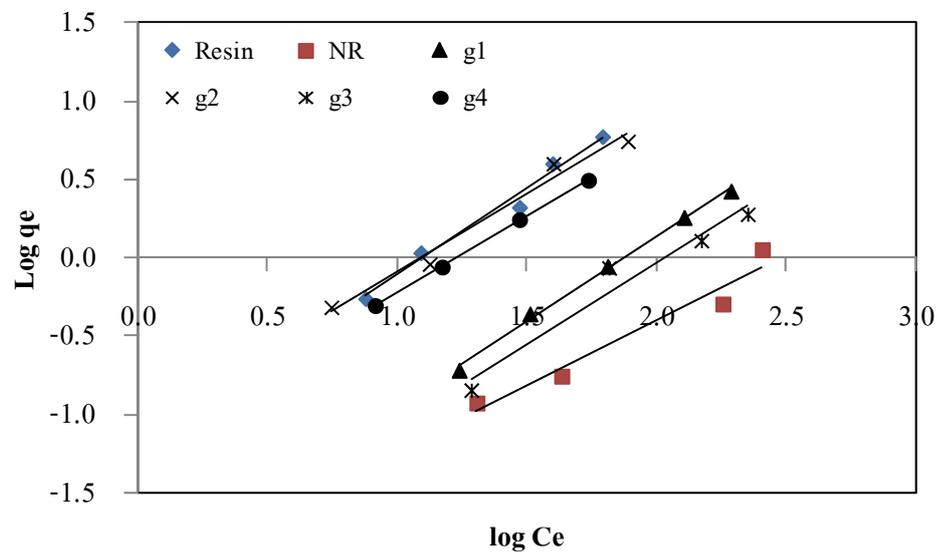
- กราฟ Langmuir Isotherm



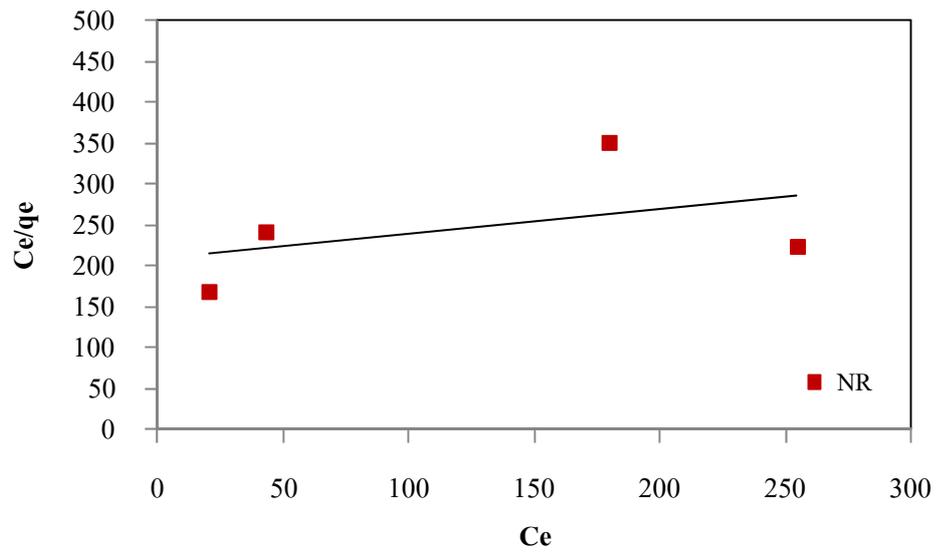
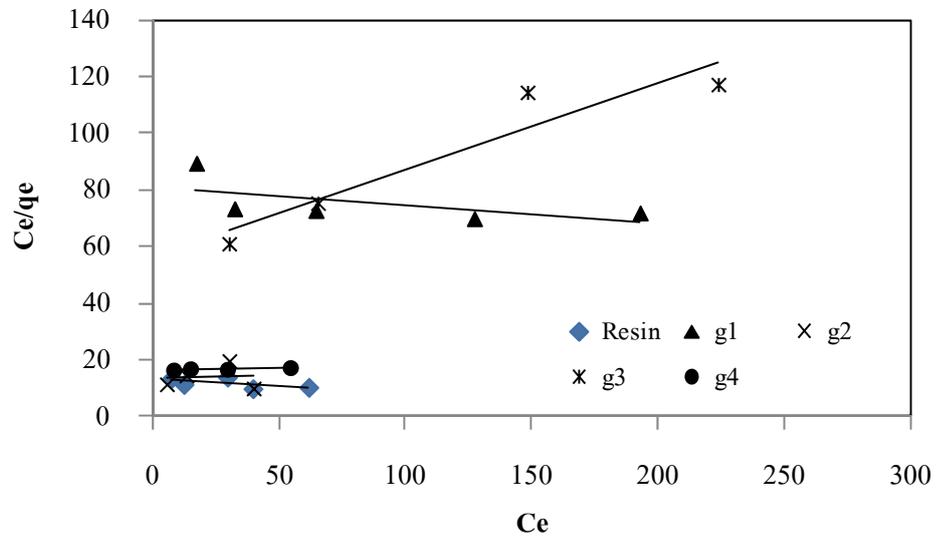
2. ค่า Langmuir - Freundlich Isotherm ของชิ้นงานเมื่อทำการจุ่มแช่ในสารละลาย  $\text{Cu}^{2+}$  ความเข้มข้น 25-300 ppm ที่ pH 4 อุณหภูมิ  $30^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

Sample	Langmuir adsorption		Freundlich adsorption	
	Equation	$R^2$	Equation	$R^2$
เรซินทางการค้า	$y = -0.0517x + 13.397$	0.3615	$y = 1.1082x - 1.2167$	0.9824
NR	$y = 0.3013x + 209.68$	0.1946	$y = 0.8353x - 2.0652$	0.9505
g1	$y = -0.0663x + 81.255$	0.3701	$y = 1.0805x - 2.0202$	0.9969
g2	$y = 0.0176x + 13.494$	0.0041	$y = 0.9893x - 1.0754$	0.9778
g3	$y = 0.3077x + 56.099$	0.8983	$y = 1.031x - 2.0918$	0.9538
g4	$y = 0.0153x + 16.447$	0.7545	$y = 0.9779x - 1.1974$	0.9998

- กราฟ Freundlich Isotherm



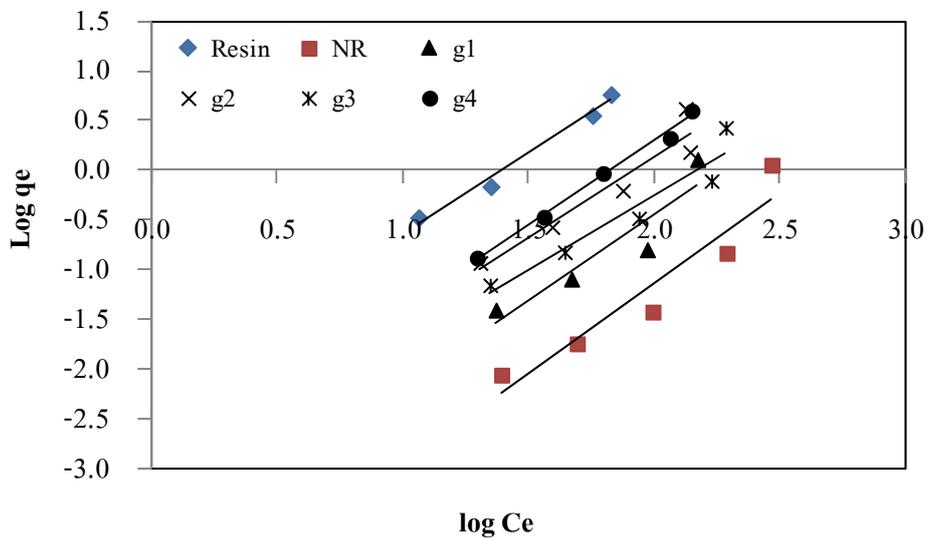
- กราฟ Langmuir Isotherm



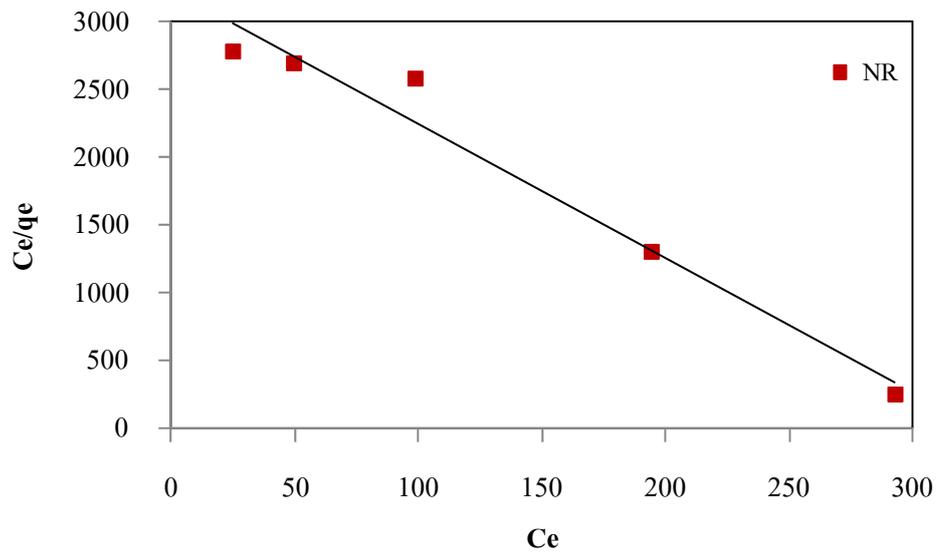
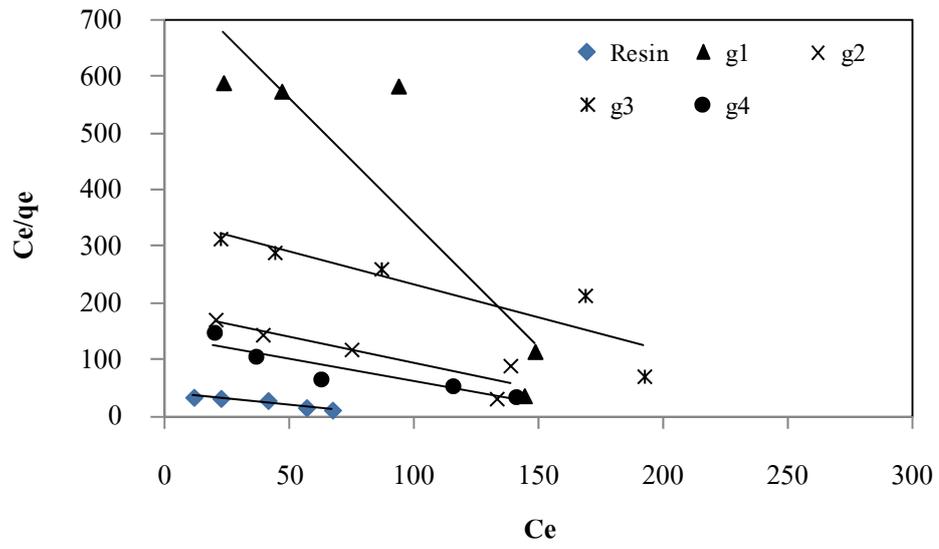
3. ค่า Langmuir - Freundlich Isotherm ของชิ้นงานเมื่อทำการจุ่มแช่ในสารละลาย Cr<sup>3+</sup> ความเข้มข้น 25-300 ppm ที่ pH 4 อุณหภูมิ 30°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

Sample	Langmuir adsorption		Freundlich adsorption	
	Equation	R <sup>2</sup>	Equation	R <sup>2</sup>
เรซินทางการค้า	$y = -0.4228x + 41.266$	0.9265	$y = 1.6137x - 2.2451$	0.9835
NR	$y = -9.8684x + 3230.5$	0.9682	$y = 1.816x - 4.7684$	0.9007
g1	$y = -4.4024x + 781.66$	0.7878	$y = 1.7205x - 3.8828$	0.8583
g2	$y = -0.909x + 185.1$	0.8227	$y = 1.622x - 3.1097$	0.9088
g3	$y = -1.1561x + 348.88$	0.8126	$y = 1.4895x - 3.236$	0.9158
g4	$y = -0.8105x + 143.16$	0.8475	$y = 1.6793x - 3.0658$	0.9931

- กราฟ Freundlich Isotherm



- กราฟ Langmuir Isotherm



**สรุปข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะต่อร่างรายงานฉบับสมบูรณ์ของโครงการ**  
**“การกำจัดโลหะหนักจากสารละลายโดยใช้พอลิอะไครลาไมด์ ซัลโฟนิก แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติ”**  
**ผศ.ดร.ช.วยากรณ์ เพ็ชฌุไพศิษฐ์ หัวหน้าโครงการ**

ข้อคิดเห็น/ข้อเสนอแนะของผู้ทรงคุณวุฒิ	ตอบข้อคิดเห็นของผู้ทรงคุณวุฒิโดยนักวิจัย
ความเห็นด้านการพิมพ์ (Editorial)	
<p><b>ความเห็นด้านวิชาการ (Technical)</b>  <b>ผู้ทรงคุณวุฒิท่านที่ 1</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>นักวิจัยควรคำนึงถึงเรื่องประสิทธิภาพและความสะดวกเหมาะสมในการนำมาใช้งานจริงด้วย</li> <li>ในส่วนของบทคัดย่อ ย่อหน้าแรก ควรเพิ่มเติมบทสรุปของผลการทดลองที่เลือก 40% graft ของ (PAMPS-g-NR) มาใช้งานพร้อมเหตุผลโดยสังเขป</li> <li>ในหน้าที่ 12 ข้อ 3.3 เหตุใดจึงใช้อุณหภูมิในการอบแห้งเป็น 40 °C ให้ระบุเพิ่มว่าใช้เวลาอบนานเท่าไร โดยเฉพาะการอบหลังการล้างด้วยน้ำ 3 ครั้ง นักวิจัยพิจารณาอย่างไรว่าแห้งแล้ว</li> <li>หน้าที่ 25 ตารางที่ 4.4 หัวเรื่องตารางน่าจะใช่ <math>\text{NaHCO}_3</math> เป็นสารปรับความเป็นกรดเป็นด่าง ไม่ใช่ <math>\text{Na}_3\text{PO}_4</math></li> <li>ในส่วนของบทสรุป หน้าที่ 48 นักวิจัยกล่าวว่า “เรซินทางการค้ามีขนาดเล็กจึงทำให้มีพื้นที่ในการดูดซับน้ำได้ดี ส่งผลให้ดูดจับของโลหะหนักที่อยู่ในสารละลายใช้เวลาที่น้อยกว่า” ดังนั้นงานวิจัยในระยะที่ 2 ผู้วิจัยควรคำนึงถึงการออกแบบชิ้นงานยางธรรมชาติดัดแปรที่คิดค้นขึ้นนี้ให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสมากที่สุด และควรสะดวกต่อการใช้งานจริงอีกด้วย</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>จะพิจารณาปรับในปีที่ 2 ค่ะ</li> <li>เพิ่มเติมแล้วค่ะ</li> <li>ตูบที่มีอยู่เป็นตูบธรรมดา ปกติจะอบยางประมาณ 40-45°C โดยอบประมาณ 2-3 วัน ทั้งนี้ในขั้นตอนการล้างโพลิเมอร์ ชิ้นงานไม่จำเป็นต้องแห้งสนิท แต่ในขั้นสุดท้ายก่อนนำไปทดลองจับโลหะหนัก ชิ้นงานต้องแห้งสนิท โดยโดยสังเกตจากลักษณะชิ้นงาน และน้ำหนักของชิ้นงานที่คงที่ (เพิ่มเติมข้อมูลในหน้า 12 แล้ว)</li> <li>แก้ไขแล้วค่ะ</li> <li>ในความคิดของผู้วิจัย ยางดัดแปรมีความจุของเรซินน้อยกว่าเรซินทางการค้าค่อนข้างมาก แต่การจับไอออนของโลหะหนัก โดยเฉพาะไอออนที่มีขนาดใหญ่ มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับเรซินทางการค้า ซึ่งน่าจะมีความปลอดภัยไม่เฉพาะหมู่ซัลโฟนิกที่จับไอออน แต่โครงสร้างที่มีช่องว่างของยางธรรมชาติดัดแปร ช่วยให้ไอออนของโลหะหนักถูกกักเก็บไว้ ค่าการจับของไอออนจึงมีค่าสูงกว่าค่าความจุจริงของยางดัดแปร ผู้วิจัยจึงคิดว่าแบบที่ทำอยู่น่าจะดีแล้ว ซึ่งได้เขียนข้อคิดเห็นเพิ่มเติมในบทสรุปแล้วค่ะ</li> </ol>

ผู้ทรงคุณวุฒิท่านที่ 2

1. ในรายงานไม่ได้มีการรายงาน Condition ของการเตรียม NR-graft ที่ให้ได้ปริมาณเป็น 15% 25% และ 45% (ในผลการทดลอง แสดงว่าได้ที่ % อื่นๆ)

1. เพิ่มข้อมูลหน้า 15 ตาราง 3.2 แล้วค่ะ